

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 5 FÉVRIER 1912.

PRÉSIDENTENCE DE M. LIPPMANN.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE ORGANIQUE. — *La question de la symétrie de la spartéine.*

Note de MM. CHARLES MOUREU et AMAND VALEUR.

Au cours d'une série de travaux sur la spartéine, publiés il y a quelques années, nous avons été amenés à proposer pour cet alcaloïde une formule de constitution symétrique.

Cette conception s'appuyait sur des faits et des considérations que nous rappellerons brièvement.

1° La spartéine  $C^{15}H^{26}N^2$  donne deux monoiodométhylates distincts,  $\alpha$  et  $\alpha'$ , dont les iodhydrates  $C^{15}H^{26}N^2 - CH^3I.HI$  sont décomposés vers  $220^\circ$ , en perdant de l'iodure de méthyle et en fournissant, dans les deux cas, un même monoiodhydrate de spartéine, identique au produit de l'action d'une molécule d'acide iodhydrique sur cet alcaloïde.

2° Ce monoiodhydrate de spartéine  $C^{15}H^{26}N^2 - HI$ , chauffé à  $135^\circ$  en tube scellé avec de l'iodure de méthyle, se transforme en un mélange des deux iodhydrates d'iodométhylates  $\alpha$  et  $\alpha'$  :  $C^{15}H^{26}N^2 - CH^3I.HI$ .

3° En écartant l'hypothèse de déplacements réciproques possibles de l'iodure de méthyle et de l'acide iodhydrique au cours de ces réactions, on arrivait nécessairement à une double conclusion, que nous avons formulée d'ailleurs sous réserves :

1° La spartéine est symétrique; 2° Les iodométhylates sont des stéréoisomères à l'azote.

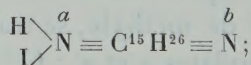
Nous avons soumis ces deux points à de nouvelles vérifications :

A. Par une série de réactions déjà exposées (*Comptes rendus*, t. 145, p. 1184), nous avons transformé la spartéine en un isomère, l'isopartéine. La relation de constitution entre ces deux bases est parfaitement établie ; une chaîne fermée pipéridique de la spartéine est devenue méthylpyrrolidique dans l'isopartéine. Il en résulte que, si la spartéine est symétrique, comme nous l'avons admis, l'isopartéine doit être nécessairement dissymétrique.

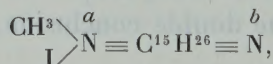
Il nous a dès lors paru intéressant de répéter avec l'isopartéine les réactions qui nous avaient conduits à la conception de la symétrie de la spartéine.

Observons tout d'abord que la nature de l'isomérisie des deux monoiodométhylates  $\alpha$  et  $\alpha'$  d'isopartéine ne saurait être en cause. Ces deux sels sont bien des stéréoisomères à l'azote, comme nous l'avons établi (*Comptes rendus*, t. 152, p. 527) par une expérience directe. Il convient d'ajouter que les deux iodhydrates d'iodométhylates d'isopartéine perdent, comme ceux de spartéine, de l'iodure de méthyle par l'action de la chaleur ; cependant, s'il est possible, dans les deux cas, d'isoler du monoiodhydrate d'isopartéine, les réactions sont complexes ; elles ne présentent à aucun degré le caractère de netteté offert par la décomposition des sels correspondants de spartéine, et ne sauraient servir de base à une déduction relative à la constitution.

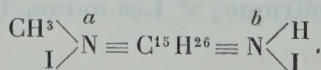
Si nous considérons maintenant le monoiodhydrate d'isopartéine  $C^{15}H^{26}N^2HI$ , il est évident, *à priori*, que l'acide iodhydrique y est fixé sur l'atome d'azote le plus basique, le même où se trouve attaché l'iodure de méthyle dans chacun des deux iodométhylates stéréoisomères. Si donc nous désignons les deux atomes d'azote de l'isopartéine par les lettres  $a$  et  $b$ , nous aurons, pour l'iodhydrate :



pour l'un ou l'autre des iodométhylates :

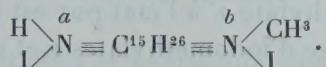


et pour leurs iodhydrates :





L'action de l'iodure de méthyle sur l'iodhydrate d'isopartéine, si elle se réduit à une simple fixation de l'iodure alcoolique, donnera nécessairement naissance à un nouvel iodhydrate d'iodométhylate :



Si, au contraire, on obtient l'un ou l'autre des deux iodhydrates d'iodométhylates d'isopartéine déjà connus, on pourra conclure au déplacement de l'acide iodhydrique par l'iodure de méthyle.

Or l'expérience est tout à fait concluante : l'action de l'iodure de méthyle sur l'iodhydrate d'isopartéine, en tube scellé à 135°, ne fournit pas de sel nouveau, mais exclusivement de l'iodhydrate d'iodométhylate  $\alpha$  d'isopartéine. Ce sel a été aisément identifié par son pouvoir rotatoire ; décomposé par la soude, il nous a fourni l'iodométhylate avec sa rotation caractéristique.

Ainsi donc, la même expérience appliquée à deux bases dont l'une (spartéine ou isopartéine) est nécessairement dissymétrique, donne des résultats absolument analogues, qui conduiraient à admettre, si l'on écarte l'hypothèse de déplacements réciproques de l'acide iodhydrique et de l'iodure de méthyle, que ces bases sont toutes deux symétriques, ce qui est évidemment impossible.

Il en résulte que la symétrie de la spartéine n'est pas démontrée. Ainsi se trouvent justifiées les réserves que nous avons formulées à ce sujet.

L'action de l'iodure de méthyle sur les iodhydrates de spartéine et d'isopartéine ne se réduit donc pas à une simple addition. Il est vraisemblable que l'iodure alcoolique déplace l'acide iodhydrique, et que la fixation de ces deux composés s'opère ensuite, de façon que l'hydracide se porte sur la fonction basique la plus faible, et l'iodure de méthyle sur la fonction basique forte.

B. La notion de la stéréoisomérisie des iodométhylates  $\alpha$  et  $\alpha'$  de spartéine, étroitement liée à la démonstration de la symétrie, disparaît-elle avec celle-ci ?

Pour répondre à cette question, nous avons eu recours à la même méthode qui nous avait réussi à propos des iodométhylates d'isopartéine.

Cette méthode consiste dans la comparaison des bases qui prennent naissance dans la décomposition des hydrates d'ammonium quaternaires correspondant aux iodométhylates.



Il fallait, pour cela, obtenir les deux iodométhylates de spartéine dans un très grand état de pureté. Aucune difficulté ne se présente pour l'isomère  $\alpha$ , qui se forme en quantité prépondérante et se sépare aisément. L'isolement de l'iodométhylate  $\alpha'$  à l'état pur est beaucoup plus laborieux. En soumettant un mélange d'iodométhylates  $\alpha$  et  $\alpha'$  riche en isomère  $\alpha'$  à de nombreuses cristallisations dans l'alcool fort, puis dans l'eau et l'acétone aqueuse, nous avons obtenu l'isomère  $\alpha'$  avec un pouvoir rotatoire constant de  $[\alpha]_D = -47^\circ, 7$ . Cet iodométhylate a été transformé en iodhydrate, que l'on a soumis à plusieurs cristallisations et décomposé par la soude. L'iodométhylate  $\alpha'$  régénéré possédait un pouvoir rotatoire de  $[\alpha]_D = -47^\circ, 65$ .

En possession des deux iodométhylates de spartéine purs, nous avons préparé les hydrates correspondants, que nous avons soumis à la décomposition par action de la chaleur.

L'hydrate  $\alpha$  de méthylspartéinium fournit, comme nous l'avons établi déjà, de la spartéine et deux méthylspartéines  $C^{15}H^{25}N^2(CH^3)$ , dont l'une, l' $\alpha$ -méthylspartéine, se caractérise aisément tant par ses propriétés physiques que par l'aptitude que possèdent certains de ses dérivés à s'isomériser en sels de méthylisopartéinium.

Quant à l'hydrate  $\alpha'$ , il se décompose en donnant une base brute de pouvoir rotatoire  $[\alpha]_D = -9^\circ, 83$ . Cette base, traitée par l'iodure de méthyle en solution méthylique au bain-marie, laisse une partie non combinée, qu'il est aisé d'enlever au moyen de l'éther, et qui se montre identique à l' $\alpha$ -méthylspartéine.

La quantité d' $\alpha$ -méthylspartéine ainsi obtenue correspondrait à la présence de près de 17 pour 100 d'iodométhylate  $\alpha$  dans le produit  $\alpha'$  soumis à l'expérience. Les précautions spéciales prises par nous pour la purification de ce produit entraînent le rejet de cette hypothèse.

Il faut donc conclure que l' $\alpha$ -méthylspartéine se forme à la fois dans la décomposition des hydrates  $\alpha$  et  $\alpha'$ ; par suite, les deux iodométhylates correspondants sont bien des stéréoisomères à l'azote, comme nous l'avions admis tout d'abord.

Il est d'ailleurs assez curieux de constater qu'une même base, l' $\alpha$ -méthylspartéine, résulte de la décomposition de quatre méthylhydrates distincts, dont deux appartiennent à la spartéine et deux à l'isopartéine.

*En résumé*, aucune preuve ne subsiste de la symétrie de la spartéine. Par contre, la stéréoisomérisie des deux iodométhylates de spartéine est établie directement.



GÉOLOGIE. — *Les volcans du centre de Madagascar : Le massif de l'Itasy.*

Note de M. A. LACROIX.

Les hauts plateaux granitiques et gneissiques du centre de Madagascar supportent plusieurs massifs volcaniques importants; ils ne sont plus en activité, mais certains d'entre eux présentent des appareils d'une fraîcheur telle qu'il n'est pas téméraire de penser que leur extinction est relativement récente. Leur topographie est si caractéristique que tous les voyageurs, qui les ont parcourus, en ont été frappés et l'ont dit; c'est au R. Baron qu'on doit les notions les plus précises à cet égard.

J'ai consacré à l'étude de ces volcans une grande partie des trois mois que je viens de passer à parcourir cette région de la grande île. Cela n'est pas suffisant pour que je puisse me permettre d'en faire une description détaillée, mais, au cours de cette rapide exploration, j'ai accumulé assez d'observations, pour pouvoir esquisser une vue d'ensemble de leurs caractères et retracer les grands traits de la composition chimique et minéralogique de leurs roches.

Le massif le plus ancien, et de beaucoup le plus imposant, est celui de l'Ankaratza, qui comprend les sommets les plus élevés du centre de l'île (Tsiafajavona, 2639<sup>m</sup>).

Un autre massif se trouve au Nord-Ouest du précédent, à l'Ouest du lac Itasy; il est plus petit et moins complexe, aussi est-ce celui dont je m'occuperai tout d'abord. Cette Note lui est exclusivement consacrée.

Le massif de l'Itasy mesure environ 30<sup>km</sup> du Nord au Sud, du marais d'Ifanja jusqu'aux environs de Masindray au Sud de Soavinandriana; sa plus grande largeur, comptée à partir de la rive occidentale du lac, est d'une douzaine de kilomètres. Quelques gisements volcaniques s'observent sur son prolongement septentrional (environs de Fenoarivo) et sur son prolongement méridional (volcans de Betafo); je réserve pour l'instant la question de savoir s'il existe quelque relation entre eux.

Le substratum est constitué par des gneiss et des granites, comme dans l'Ankaratra, mais ici, il n'est pas caché entièrement sous les apports volcaniques. Les appareils sont souvent isolés les uns des autres, se dressant d'un seul jet au-dessus de la plaine. Ils sont mélangés à des éminences gneissiques ou granitiques de même hauteur, formant parfois, elles aussi, des montagnes isolées, alors que dans d'autres cas les volcans leur sont adossés.



Baron avait distingué déjà deux types distincts d'édifices volcaniques dont la structure et le mécanisme de production sont facilement expliqués par la différence de composition chimique de leurs produits. Ce sont des cônes de projection à cratère, généralement accompagnés de coulées, ainsi que des dômes dépourvus de cratère et de coulées, à l'exception toutefois d'un seul; leur ensemble rappelle la Chaîne des Puys de notre Auvergne.

Toutes les variétés morphologiques possibles des cônes de scories sont représentés dans l'Itasy: cônes parfaitement réguliers à cratère profond (Kasige), cônes égueulés (particulièrement du côté Sud-Est), cônes emboîtés (Nord d'Ankidona), etc. Ils accompagnent les dômes dans le voisinage du lac et partout ailleurs existent seuls.

Ils sont constitués par des roches à facies basaltique. Les unes sont de véritables *basaltes* ou des *limburgites*; je citerai, parmi les gisements que j'ai visités: le Sud du marais d'Ifanja; les grandes cheires de la rive droite du Mazy, entre cette rivière, Njiloby et Mahatsinjo; la coulée des chutes du Mazy; la vallée d'Ankidona jusqu'au Sud de Soavinandriana; les cônes d'Ambohitromby et celui d'Ambohimalala avec sa grande cheire couverte de petits cônes de lave; enfin les cônes isolés du Nord de Masindray. Les autres roches sont des *andésites à haüyne* (Kasige, avec sa grande coulée qui a produit le lac de barrage d'Efisto; Ambohitrakolahy au Sud du Beteheze et Ankorako à l'Est d'Ambohibé).

Les dômes sont localisés par la partie orientale du massif et groupés en deux trainées. La première, au Nord-Ouest du lac, jalonne une fente de direction Nord-Nord-Est; elle comprend des édifices très ruinés au Nord du Mazy, puis, sur la rive gauche de cette rivière, le Njilofotsy, le Beteheze et l'Andranonatoa. La seconde, plus importante, est constituée par des dômes, orientés sur des cassures parallèles de direction Nord-Sud, ce sont l'Angavo, l'Ambohimpansakarivo, le Kitia, l'Ambohibé, le Sakadamy, qui dominent la rive occidentale du lac, puis, plus à l'Ouest, le Lazaina, l'Am-basy et quelques autres de moindre importance. Ils sont formés par des *trachytes phonolitiques*, à l'exception du Kitia, dont la roche est une *phonolite*.

Ce sont des dômes sans cratère, comparables au dôme récent de la Montagne Pelée plutôt qu'à celui du Puy de Dôme, car ils ne comprennent aucun produit de projection et sont formés uniquement par des roches continues, à pente extrêmement raide quand leurs parois ne sont pas tout à fait verticales.

Une exception à cette structure simple est présentée par l'Andranonatoa,



qui est de nature complexe; c'est, en effet, un dôme originellement semblable aux précédents, dont le sommet a été partiellement démoli par une éruption, qui l'a transformé en une sorte de Somma écroulée du côté Ouest-Sud-Ouest et présentant du côté Ouest un Atrio, à fond presque horizontal, qui sépare ses parois intérieures d'une coupole de lave formant le sommet de la montagne (1630<sup>m</sup>). Cette coupole est creusée d'une cavité à aspect cratériforme de 60<sup>m</sup> de diamètre, avec 5<sup>m</sup> ou 6<sup>m</sup> de profondeur; elle est parsemée de blocs assez scoriacés de trachyte.

De la base de cette coupole, vers l'altitude de 1580<sup>m</sup>, est descendue dans la direction du Nord-Nord-Est une énorme coulée de trachyte, succession de rapides le long desquels la lave a dévalé en cascades et de paliers sur lesquels elle s'est étalée; dans ces rapides, on remarque des ruisseaux de lave avec moraines de blocs scoriacés et, çà et là, des crêtes de roche continue; la coulée a buté contre une éminence basaltique, qui a déterminé la production d'une branche latérale dirigée Nord-Ouest; puis elle est venue se terminer sur le plateau gneissique presque horizontal, d'une altitude d'environ 1270<sup>m</sup>. Le front de cette coulée, formé par un haut talus de blocs, rappelle d'une façon frappante celui de la lave de la dernière éruption du Vésuve. Le magma devait posséder au moment de son épanchement une fluidité exceptionnellement grande pour avoir pu permettre à cette coulée trachytique de prendre toutes les caractéristiques morphologiques des coulées de laves basiques.

Cette coulée de l'Andranonatoa est recouverte de hautes herbes qui en dissimulent la structure et ce n'est que grâce à un incendie de brousse datant de quelques heures seulement, que j'ai pu en étudier les si remarquables détails; noircie par cet incendie, la lave semblait sortie de la veille.

Le R. Baron et M. Mouneyres ont à juste titre parlé de la jeunesse des volcans de l'Itasy, mais cette conclusion ne s'applique qu'à certains d'entre eux; la question est beaucoup moins simple que ne le supposaient ces explorateurs. Les cônes à cratère sont incontestablement très récents, car ils sont remarquablement intacts et les cheires, qui en sont sorties, ont leur surface scoriacée d'une fraîcheur parfaite; ce que je viens de dire de la coulée trachytique d'Andranonatoa montre qu'il faut appliquer la même conclusion à celle-ci.

Quant aux dômes trachytiques et phonolitiques, ils sont certainement plus anciens; leur forme actuelle est bien leur forme originelle, mais modifiée par écroulement. Les flancs de quelques-uns d'entre eux supportent des cônes basaltiques à cratère, parmi les produits de projection desquels se



rencontrent des blocs de trachyte ; le petit cône associé au dôme de 1710<sup>m</sup> à l'Ouest de Kitia rappelle le Nid de la Poule adossé au Puy de Dôme.

D'autre part, il existe des roches basaltiques plus anciennes que celle des cheires (coulée columnaire en ruines d'Antsahondro, à l'Ouest d'Ampefy) et je puis démontrer que certains basaltes sont antérieurs aux dômes trachytiques ; cela m'amène à relater une série d'observations, qui me paraissent d'une certaine importance à un autre point de vue.

Entre Ankidona et le Kitia, se trouvent de petites collines arrondies, surbaissées, constituées par un conglomérat de fragments et de blocs de toutes les roches de la région (granite, gneiss, quartz filonien, basalte, trachyte), réunies par une boue jaunâtre.

Sur les contreforts du Lazaina et du Sakadamy, limitant la vallée qui aboutit au lac, ce conglomérat renferme des blocs de gneiss d'un grand nombre de mètres cubes ; il s'observe avec une forte épaisseur sur les hauteurs séparant Ampefy des colonnades de l'Antsahondro ; il forme une sorte de petite moraine sur les bords du lac près de Moratsiazo. Enfin, on le retrouve sur les éminences dominant Njiloby, du côté du Sud, etc.

La composition de ce conglomérat et divers traits de la structure des vallées qui le renferment m'ont fait penser à une origine glaciaire, malgré les difficultés que présente l'explication d'une glaciation peu ancienne sous cette latitude et à une altitude aussi peu élevée. J'aurais hésité à mettre cette hypothèse en avant sans la découverte que j'ai faite, sur les flancs et sur le sommet du Kitia, d'un nombre considérable de gros blocs de gneiss et de basalte, dont la présence en ce point ne me paraît pouvoir trouver aucune autre interprétation. Le dôme du Kitia, en effet, est isolé de toutes parts, limité par des pentes abruptes ou des parois infranchissables et son sommet (1600<sup>m</sup>) domine d'environ 300<sup>m</sup> les bords du lac Itasy. C'est un dôme sans cratère ; la phonolite qui le forme de la base au sommet ne renferme aucune enclave de roche étrangère ; les blocs de gneiss et de basalte ne peuvent donc pas avoir été apportés sur lui par une cause volcanique ; d'ailleurs les fentes de ses parois sont remplies par la même boue jaunâtre et les mêmes débris de roches qui s'observent à son pied.

Les exigences de mon itinéraire ne m'ont pas permis de fouiller cette question autant que je l'aurais voulu et notamment d'explorer les hauteurs gneissiques qui au Nord, au Sud et à l'Est dominant le lac. Il me semble néanmoins utile d'appeler l'attention des géologues sur cette question et sur les conséquences qu'on pourra sans doute en tirer pour l'explication de l'origine du lac Itasy ; les hypothèses émises à ce sujet sont, en effet, ou bien



certainement inexactes (barrage par un courant de lave), ou peu vraisemblables (effondrement).

Quoi qu'il en soit, et pour revenir à l'âge relatif des roches de cette région volcanique, les blocs de basalte transportés sur le Kitia démontrent que des éruptions basiques ont précédé celles des trachytes et des phonolites, dont la mise au jour a été, par suite, intercalée entre deux venues basaltiques. Si une période glaciaire a réellement eu lieu dans cette région, on voit, en outre, qu'elle s'est produite entre l'extrusion des dômes trachytiques et la venue des cônes de basalte et d'andésite à haüyne, dont la fraîcheur parfaite démontre la postériorité à tout phénomène géologique important.

Les seuls restes de l'activité éruptive consistent en quelques sources thermales bicarbonatées <sup>(1)</sup>; je signalerai celle des environs d'Ambavalato à l'Ouest de Soavinandriana, puis au Nord, celle de Tsarazaza, qui a incrusté d'aragonite le riche gisement de Mammifères d'Ampasambazimba et enfin, un peu plus à l'Ouest, celle de Mahatsinjo.

Cette dernière sourd du gneiss, à l'extrémité d'une cheire basaltique longée par le Mazy. Un épais dépôt ancien d'aragonite rubanée, fibreuse, se voit sur la rive gauche de la rivière; les dépôts actuels, localisés sur la rive droite, consistent essentiellement en calcite concrétionnée, mais à l'intérieur de celui des griffons où le jaillissement est peu intense (température + 29° C.), il se produit, en abondance, des pisolites de *clypéite*, semblables à ceux de Carlsbad, bientôt cimentés par de l'aragonite fibreuse. C'est le troisième gisement de ce minéral dont j'ai montré, il y a quelques années, l'indépendance vis-à-vis de l'aragonite. Il est intéressant de voir se former ainsi, côte à côte, dans cette source thermale, les trois formes du carbonate de calcium.

MÉCANIQUE. — *Sur la position actuelle du problème balistique.*

Note de M. E. VALLIER.

Comme je l'ai indiqué dans ma Communication du 15 janvier dernier, l'expérience a montré que l'expression monome ne pouvait représenter la loi de résistance de l'air que dans des cas particuliers, et qu'il fallait par suite rechercher d'autres solutions que celles précédemment adoptées.

---

(<sup>1</sup>) Il faut noter, en outre, la fréquence de petites secousses de tremblement de terre.



Sans doute, en développant l'équation de la trajectoire par la formule de Mac Laurin, on peut obtenir une série de termes aussi prolongée que l'on voudra : mais cette solution reste encore illusoire à moins d'un calcul démesurément prolongé et même d'une convergence douteuse. On ne peut retenir de ce procédé que la forme de l'équation (3), en nombre de termes fini, comme procédé spécial de discussion et de recherches.

Mais comme l'a fait remarquer Saint-Robert, l'équation (2) offre toujours le moyen de calculer numériquement, avec une approximation illimitée, la valeur de  $v$  correspondant à une valeur donnée de  $\theta$ , pourvu que la fonction  $f(v)$  soit continue dans les limites de l'intégration.

Reste à trouver le moyen d'effectuer utilement les calculs nécessaires. On remarquera pour cela que la fonction  $f(v)$  n'intervient dans les calculs que sous le signe  $\int$ . On est donc conduit, comme dans toutes les méthodes de quadratures, à lui substituer une ou plusieurs fonctions successives, donnant pour les intégrales correspondantes des valeurs numériques équivalentes.

Une première application de ce principe a été faite par Bashforth, en écrivant  $f(v) = dv^3$ , où le paramètre  $d$ , considéré comme constant dans l'analyse, reçoit différentes valeurs moyennes, l'une par exemple pour  $v$  variant de  $600^m$  à  $550^m$ , la seconde entre  $550^m$  et  $500^m$ , et ainsi de suite. On put ainsi obtenir des formules analogues à celles d'Euler, mettant les divers éléments de la trajectoire sous forme d'intégrales définies, et en déduire des Tables numériques. Mais cette méthode ne fut appliquée que pour des vitesses inférieures à  $600^m$  et eût nécessité trop de changements numériques pour le paramètre  $d$  dans le cas des grandes vitesses actuelles.

Cette méthode de représentation numérique de  $f(v)$  étant insuffisante, on fut conduit à admettre qu'il n'était pas nécessaire, pour la séparation des variables et les quadratures consécutives, que l'exposant  $n$  fût entier, et que l'on pouvait affecter dans ces conditions, à la représentation numérique de  $f(v)$ , une série de paraboles de degré fractionnaire telles que leur suite reproduisît ladite fonction expérimentale avec des écarts moindres que les variations dérivant des causes accessoires, telles que l'état atmosphérique, les modifications au tracé des projectiles qui se traduisent par des variations de  $i$ , etc.

Dans ces conditions, l'équation de l'hodographe, conservant la forme

$$g d(v \cos \theta) = cv^{n+1} d\theta,$$



peut s'écrire en posant  $v \cos \theta = u$

$$g \frac{du}{u^{n+1}} = c \frac{d\theta}{\cos^{n+1} \theta},$$

où les variables sont séparées.

Si donc il existe des Tables numériques des deux fonctions

$$J(u) = g \int \frac{du}{u^{n+1}} = -\frac{g}{n} \frac{1}{u^n}$$

et

$$N(\theta) = \int \frac{d\theta}{\cos^{n+1} \theta},$$

que  $n$  soit entier ou fractionnaire, on aura pour chaque problème particulier, entre les limites définies par les indices  $p$  et  $q$ ,

$$(4) \quad J(u_p) - J(u_q) = c [N(\theta_p) - N(\theta_q)].$$

Cela fait, si l'on détermine diverses valeurs de  $u$  en fonction de  $\theta$ , pour un problème donné, on voit, par l'équation (1), que l'on peut écrire

$$g dx = -u^2 \frac{d\theta}{\cos^2 \theta}$$

(le signe  $-$  a été omis par erreur dans la Note du 15 janvier) qu'une simple quadrature donnera la valeur de  $x$  et des substitutions analogues donneront les autres éléments également par quadrature.

Dans ces conditions, remarquant que la loi de résistance dont on n'a que des valeurs expérimentales peut être numériquement traduite par la série de valeurs paraboliques  $d v^n$  où  $d$  est une constante numérique, convenable, pour chaque courbe, et  $n$  donné ci-dessous :

$v \dots \dots \dots$	0 <sup>m</sup>	240 <sup>m</sup>	295 <sup>m</sup>	375 <sup>m</sup>	419 <sup>m</sup>	550 <sup>m</sup>	800 <sup>m</sup>	1000 <sup>m</sup>
$n \dots \dots \dots$		2	3	5	3	2	1,70	1,55

on obtiendra toute espèce de trajectoires, étant donnés les éléments initiaux, en prenant d'après les Tables quelques valeurs de  $n$  en fonction de  $\theta$  et effectuant les quadratures, soit en construisant pour  $x$  la courbe  $\frac{-u^2}{g \cos^2 \theta}$

pour  $y \frac{-u^2 \tan \theta}{g \cos^2 \theta}$ , etc., et opérant à l'aide d'un intégromètre, comme le fait à Berlin M. le professeur Crauz, lequel a précisément fait calculer à cet effet des Tables de la fonction  $N(\theta)$ , soit en sommant lesdites intégrales par le calcul. Cette méthode permet de calculer avec toute la précision



désirable une trajectoire quelconque, en s'astreignant seulement à prendre pour limite des arcs les points où la vitesse atteint les valeurs où changent les paraboles, soit 800<sup>m</sup>, 550<sup>m</sup>, etc., puisqu'en ces points changent les Tables de la fonction  $N(\theta)$ .

Elle serait sans doute trop laborieuse pour les applications courantes, mais elle peut servir de critère pour apprécier le plus ou moins d'exactitude des méthodes approximatives employées.

On voit que par ces procédés, le problème balistique, dans un milieu de densité homogène, est numériquement résolu avec toute l'approximation jugée nécessaire. Malheureusement il n'en est rien dans la pratique, à raison de la variation de la densité de l'air avec l'altitude, d'où suit la nécessité d'attribuer à l'air une densité moyenne pour chaque arc calculé et, par suite, de réduire l'amplitude de ces derniers, ce qui allonge notablement les calculs. Mais l'emploi de ces méthodes comme calcul d'un cas concret intéressant, ou le critère des procédés simplifiés, n'en est pas moins recommandable.

Je ne saurais exposer ici en détail ces procédés simplifiés : j'indiquerai seulement leur principe fondamental.

Le plus courant est le procédé de Didion, modifié par Siacci, consistant à remplacer la fonction  $f(v)$  par une fonction de  $v \cos \theta$  de manière à permettre la séparation des variables dans l'équation de l'hodographe. Mais au lieu de chercher à en déduire une expression de  $y$  en fonction de  $x$ , on évalue tous les éléments en fonction de la vitesse  $v \cos \theta$ , à l'aide de Tables d'intégrales définies préalablement calculées.

Cette opération se fait en introduisant un paramètre moyen auxiliaire, désigné couramment par  $\beta$  et dont la détermination s'obtient soit par le développement en série de l'équation de l'hodographe, soit par la discussion de la variation que produit cette substitution dans la valeur de l'intégrale

$$\int_0^x (X - \xi)^2 \frac{f(v)}{v^4 \cos^3 \theta} d\xi,$$

signalée dans ma précédente Communication.

Une autre méthode consiste à développer l'équation de l'hodographe mise sous la forme

$$g(\cos \theta dv - v \sin \theta d\theta) = R' v d\theta,$$

et en prenant pour argument, suivant les cas, soit l'angle  $\theta$ , soit le rapport  $\frac{c}{g}$  ou son inverse.



Comme il a été dit plus haut, la précision relative de toutes ces méthodes s'apprécie utilement en comparant les résultats obtenus avec ceux que donne la méthode d'évaluation des intégrales signalée au début de la présente Note.

Quant aux recherches en cours sur les causes physiques de la résistance de l'air (ondes gazeuses, phénomène de Magnus, etc.), elles permettront sans doute de perfectionner la théorie de la dérivation, d'expliquer l'allure singulière de la courbe expérimentale, etc., mais il ne semble pas possible d'espérer que de ces recherches puissent résulter des formules se prêtant à une nouvelle méthode analytique et que, pour les projectiles actuels tout au moins, l'intégration de l'équation de l'hodographe puisse alors s'effectuer par des procédés et se traduire par des relations différant notablement des résultats actuellement acquis.

### MÉMOIRES LUS.

*Sur quelques cas d'ossification de l'ovaire et de la trompe* (¹).

Par M. S. Pozzi.

J'ai eu l'occasion d'observer, dans le courant des dix dernières années, quatre cas d'ossification des annexes de l'utérus. Ce sont là des lésions d'une extrême rareté et qui n'ont été jusqu'ici que fort peu étudiées. Il s'agissait deux fois d'une ossification de la trompe et deux fois d'une ossification de l'ovaire.

Voici, rapidement résumées, les observations de mes quatre malades :

*Observation I.* — Femme de 27 ans, chez laquelle on trouva, à l'opération, des lésions d'ovarite bilatérales et un hydrosalpinx gauche. En examinant les pièces enlevées, on reconnut que l'ovaire gauche contenait un petit nodule de coloration jaunâtre qui mesurait environ un demi-centimètre de diamètre et avait l'apparence et la dureté de l'os. L'examen histologique, pratiqué après décalcification, montra qu'il existait un nodule ossifié développé sur l'emplacement d'un corps jaune dont il avait conservé la forme.

Dans la partie centrale du nodule, on trouve un tissu conjonctif lâche, riche en

---

(¹) Mémoire lu dans la séance du 29 janvier 1912.

vésicules adipeuses et en capillaires sanguins, qui rappelle tout à fait l'aspect de la moelle des os. On y remarque en effet des leucocytes granuleux, des ostéoblastes et des cellules géantes à noyaux multiples (myéloplaxes).

*Observation II.* — Femme de 32 ans, chez laquelle on pratiqua l'ablation d'un fibrome pédiculé de l'utérus et des deux annexes atteintes de salpingite. A droite, la trompe était crétacée, ne présentant qu'une longueur de 3<sup>cm</sup>; l'ovaire était minuscule et dégénéré. Au niveau de la corne utérine correspondante existait un noyau très dur du volume d'un pois. A gauche, la trompe était de même très réduite de volume et crétacée.

L'examen histologique montra qu'il s'agissait de véritables nodules osseux inclus dans l'épaisseur de la paroi tubaire.

*Observation III.* — Femme de 26 ans, atteinte de tumeurs végétantes des deux ovaires, avec ascite, chez laquelle on pratiqua l'hystérectomie subtotale.

Du côté gauche, l'ovaire avait presque complètement disparu, perdu au milieu des masses végétantes. A droite, bien que la tumeur fût plus volumineuse, l'ovaire était aisément reconnaissable, le néoplasme n'ayant pris naissance que sur une partie de sa surface. Cet ovaire avait conservé des dimensions voisines de la normale et présentait une extraordinaire dureté. On dut employer la scie pour le diviser suivant son grand axe. Il fallut, pour pouvoir pratiquer des coupes, le décalcifier pendant plus de quinze jours dans une solution d'acide chlorhydrique à 15 pour 100. En examinant à un faible grossissement une coupe comprenant toute l'épaisseur de l'ovaire, on constate que la partie centrale, correspondant à la zone médullaire, offre la structure caractéristique du tissu osseux spongieux, tandis que la périphérie, qui répond à la zone corticale, est seulement infiltrée de granulations calcaires, isolées en certains points, confluentes en d'autres où elles constituent une sorte de carapace. A l'extérieur de cette zone d'infiltration calcaire, la substance corticale était à peu près normale.

Le noyau ossifié central est formé par une masse compacte creusée de cavités isolées ou anastomosées les unes avec les autres, plus ou moins grandes, plus ou moins irrégulières et contenant du tissu médullaire. Ce tissu est formé par un lacs de fibrilles réticulées très fines, contenant dans leurs mailles de nombreuses vésicules adipeuses et des éléments lymphatiques granuleux, ainsi que de volumineux capillaires sanguins. Les fibrilles, en se rapprochant des parois osseuses, se divisent en filaments de plus en plus fins qui viennent s'anastomoser avec les prolongements émanés de grosses cellules accolées aux parois des cavités et disposées, suivant les points considérés, en une ou plusieurs rangées (ostéoblastes). On rencontre également un assez grand nombre de cellules multinucléées (myéloplaxes). Il s'agit, dans ce cas, d'un processus de calcification et d'ossification vraie développé au niveau de la zone médullaire, en plein parenchyme ovarien.

*Observation IV.* — Femme de 34 ans, chez laquelle on pratiqua l'hystérectomie abdominale subtotale. L'état des trompes ne présentait rien de particulier, mais au niveau de la corne utérine gauche existait une nodosité correspondant à la partie interstitielle du conduit tubaire et présentant les dimensions d'une grosse noisette. La structure histologique était absolument superposable à celle qu'on rencontre dans les observations précédentes, et montrait du tissu osseux véritable.



Tels sont les quatre cas que j'ai étudiés et qui présentent le plus grand intérêt. En effet, ces altérations sont fort peu connues. Pour ce qui est de l'ovaire, les anciens auteurs désignaient volontiers sous le nom d'*ostéomes* les indurations de la glande génitale. Depuis l'avènement des recherches histologiques, on a vu qu'il s'agissait d'ordinaire de calcifications simples. Pour tous les auteurs classiques, l'ostéome de l'ovaire n'existe pas et la présence, dans la glande, de tissu osseux est inséparable de l'existence d'un tératome. Cette opinion est absolument exagérée. Dans les cas que j'ai rapportés plus haut (*Obs. I et III*) l'examen histologique a été fait avec le plus grand soin et n'a révélé la présence que du seul tissu osseux; il est donc possible d'exclure avec certitude l'existence d'un embryome. Il est certain que le parenchyme ovarien, ou du moins son stroma conjonctif, est susceptible, sous une influence irritative qui paraît être, le plus souvent, l'infiltration calcaire, de faire de l'os véritable.

Il me reste à étudier maintenant le mécanisme suivant lequel se fait l'ossification. Dans aucun des cas précités on n'a trouvé de tissu cartilagineux, ni dans la trompe, ni dans l'ovaire. Ceci nous permet de rejeter l'hypothèse suivant laquelle l'ossification se serait faite aux dépens de débris aberrants de tissu cartilagineux, comme cela a été observé dans d'autres organes et notamment l'amygdale.

Dans le cas actuel, les préparations en font foi; c'est du tissu conjonctif lui-même que dérive directement le tissu osseux. Qu'il s'agisse de l'ovaire ou de la trompe, on voit en effet, au voisinage des régions complètement ossifiées, des zones plus jeunes où le processus peut être saisi dans tous ses détails. A ce niveau, le stroma conjonctif se modifie, les cellules se renflent et leur noyau devient plus volumineux, ovalaire; les fibrilles augmentent d'épaisseur et finissent par former une substance homogène qui se colore vivement par l'éosine. Ailleurs, au contraire, le conjonctif se charge de graisse, se vascularise; de la moelle osseuse se forme avec toutes ses caractères et toutes ses propriétés. L'os ainsi, peu à peu, se constitue et devient plus épais et, en certains points de mes préparations, où les travées osseuses étaient bordées d'un tissu conjonctif dense dont les cellules étaient pressées le long des lamelles osseuses, parallèlement à leur direction, on avait tout à fait l'impression de se trouver en présence d'un fragment de tissu osseux recouvert de son périoste.

Je signalerai, pour terminer, que dans le cas où l'ossification s'était développée au niveau d'un corps jaune (*Obs. I*) le stroma conjonctif seul en avait fait les frais. Les cellules à lutéine avaient été étouffées et détruites.

## COMMISSIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination de Commissions de prix, chargées de juger les concours de l'année 1912.

Le dépouillement du scrutin donne les résultats suivants :

MATHÉMATIQUES : *Grand Prix des Sciences mathématiques, prix Francœur, prix Poncelet.* — MM. Jordan, Poincaré, Émile Picard, Appell, Painlevé, Humbert, Darboux, Boussinesq, Alfred Picard.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Vieille, Lecornu.

Cette Commission est également chargée de présenter une *Question de prix Bordin* pour l'année 1915.

MÉCANIQUE : *Prix Montyon, Fourneyron, Boileau.* — MM. Boussinesq, Deprez, Léauté, Sebert, Vieille, Lecornu, Schlœsing, Haton de la Goupillière, Poincaré.

Ont ensuite obtenu le plus de suffrages : MM. Bertin, Villard.

NAVIGATION : *Prix extraordinaire de la Marine, Plumey.* — MM. Grandidier, Boussinesq, Deprez, Léauté, Bassot, Guyou, Sebert, Hatt, Bertin, Vieille, Lecornu.

ASTRONOMIE : *Prix Pierre Guzman, Lalande, Valz, Janssen.* — MM. Wolf, Deslandres, Bigourdan, Baillaud, Hamy, Darboux, Lippmann, Poincaré.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Émile Picard, Appell.

GÉOGRAPHIE : *Prix Tchihatchef, Gay, Binoux, Delalande-Guérineau.* — MM. Grandidier, Bassot, Guyou, Hatt, Bertin, Lallemand, Ph. van Tieghem, Perrier, le prince Roland Bonaparte.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Darboux, Lacroix.

Cette Commission est également chargée de présenter une *Question de prix Gay* pour l'année 1915.

PHYSIQUE : *Prix Hebert, Hughes, La Caze.* — MM. Lippmann, Violle, Amagat, Bouty, Villard, Poincaré, Cailletet, Émile Picard.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Boussinesq, Carpentier.



CHIMIE : *Prix Jecker, Cahours, Montyon (Arts insalubres), La Caze.* — MM. Gautier, Lemoine, Haller, Le Chatelier, Jungfleisch, Moureu, Schlœsing, Carnot, Maquenne.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Müntz, Roux.

MINÉRALOGIE ET GÉOLOGIE : *Prix Victor Raulin.* — MM. Lacroix, Barrois, Douvillé, Wallerant, Termier, Perrier, Zeiller, Bouvier.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Le Chatelier, Lallemand.

BOTANIQUE : *Prix Desmazières, Montagne, De Coincy.* — MM. Guignard, Bonnier, Prillieux, Zeiller, Mangin, Ph. van Tieghem, Perrier, Chatin.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Bouvier, le prince Roland Bonaparte.

### CORRESPONDANCE.

M. L. CATTIN, Chancelier de la Faculté française de Médecine de Beyrouth, adresse des remerciements à M. le Prince Roland Bonaparte et à l'Académie pour l'attribution d'une somme de *trente-cinq mille francs*.

MM. DELORME, G. LUCAS-CHAMPIONNIÈRE, PAUL RECLUS, CHARLES RICHTER prient l'Académie de vouloir bien les compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Médecine et Chirurgie, par le décès de M. O.-M. Lannelongue.

M. HAUG prie l'Académie de vouloir bien le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Minéralogie, par le décès de M. A. Michel Lévy.

M. ACHILLE FINET adresse des remerciements pour la distinction que l'Académie a accordée à ses travaux.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

*Recherches géologiques et géographiques sur le haut-pays de l'Oranie et sur le Sahara (Algérie et territoires du Sud)*, par G.-B.-M. FLAMAND. (Présenté par M. Depéret.)

ASTRONOMIE. — *Sur un régulateur thermique de précision.*

Note de M. HENRI PARENTY.

J'ai l'honneur de revendiquer la priorité d'un régulateur thermique de précision décrit dans la séance du 22 janvier 1912 par M. Ernest Esclangon <sup>(1)</sup> et dont, en collaboration avec M. Raoul Bricard, j'avais antérieurement donné une description complète dans une Note du 27 avril 1896 : « Sur un thermomètre enregistreur et régulateur à gaz où à vapeurs saturés » <sup>(2)</sup>.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Sur la longueur d'onde de la raie solaire D<sub>1</sub>.*

Note de M. A. PEROT, présentée par M. H. Deslandres.

Dans une précédente Communication, nous avons montré, M<sup>lle</sup> A. Lindstedt et moi <sup>(3)</sup> que, si l'on mesure les longueurs d'onde de la raie  $b_2$  du magnésium à différents points, soit de la ligne Nord-Sud, soit de l'Équateur solaire, la longueur d'onde donnée par les points de la région centrale est déplacée vers le rouge, tout comme si les centres absorbants étaient animés d'une vitesse centripète de 1<sup>km</sup>, 57 par seconde.

J'ai montré ensuite <sup>(4)</sup>, me basant sur les résultats obtenus dans l'étude de l'arc au mercure dans le vide, que cet effet peut être considéré comme dû à la chute sur le Soleil de particules électrisées négatives qui communiquent partiellement leur mouvement aux atomes qu'elles ionisent et rendent absorbants. Le champ magnétique solaire interviendrait pour donner à ces charges une vitesse tangentielle de même sens que celle de la rotation, ainsi que l'a montré M. Deslandres; cette vitesse tangentielle correspondrait, au moins partiellement, à l'accroissement de la vitesse de rotation des vapeurs élevées.

<sup>(1)</sup> ERNEST ESCLANGON, *Comptes rendus*, t. 154, p. 178.

<sup>(2)</sup> H. PARENTY et R. BRICARD, *Comptes rendus*, t. 122, p. 919.

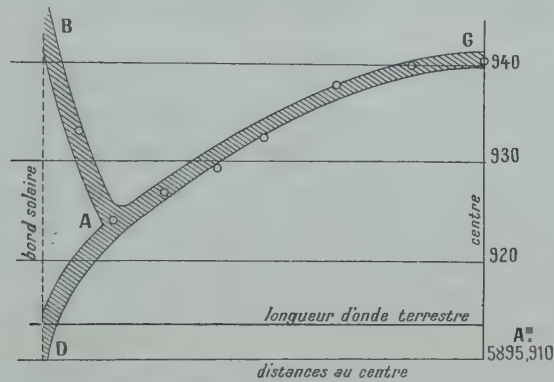
<sup>(3)</sup> *Comptes rendus*, t. 152, 22 mai 1911, p. 1367.

<sup>(4)</sup> *Comptes rendus*, t. 153, 3 juillet 1911, p. 36.



Dans le cours de l'été dernier, j'ai étudié, par la méthode interférentielle, la raie D, du sodium et la raie F de l'hydrogène. Ce sont les résultats relatifs à la raie D, que j'ai l'honneur d'exposer aujourd'hui.

Si l'on considère d'abord la ligne Nord-Sud, et qu'on construise une courbe en portant en abscisses les distances au centre des points étudiés et en ordonnées les longueurs d'onde, on obtient la figure ci-dessous ; comme pour le magnésium, la longueur d'onde est plus grande pour les parties voisines du centre que pour la latitude de  $45^\circ$ , par exemple, mais pour les parties voisines du bord la courbe se relève très rapidement (partie AB). Si l'on fait abstraction de ce déplacement vers le rouge, qui est dû à l'effet bien connu des bords, et qu'on prolonge la courbe AC, on obtient une



ellipse DAC, et l'accroissement de longueur d'onde en passant du bord au centre ( $0^{\text{Å}},027$ ) correspond à une vitesse descendante des centres de  $1^{\text{km}},37$  par seconde.

Le long de l'équateur la courbe est analogue, mais déplacée par la rotation solaire ; c'est, pour la partie centrale, une ellipse qui aurait tourné autour de son centre, de telle sorte que la variation de longueur d'onde le long de son grand axe corresponde à la rotation.

La courbe ci-dessus montre que le déplacement vers le rouge au centre, dû à la chute des centres absorbants, est voisin de celui qui est dû à l'effet propre des bords solaires, de sorte que la vitesse centripète masque ce dernier effet ; ceci explique comment sur la vapeur de sodium, très sensible cependant à la pression ( $\delta\lambda = 0^{\text{Å}},012$  par atmosphère), M. Walter Adams<sup>(1)</sup> a trouvé un déplacement au bord sensiblement nul pour les raies D.

(<sup>1</sup>) WALTER ADAMS, *Astrophysical Journal*, janvier 1910.

La longueur d'onde de la raie  $D_1$  dans la flamme étant, ainsi que M. Ch. Fabry et moi-même l'avons trouvé à Marseille, égale à  $5895^{\text{Å}},930$ , celle de la raie solaire d'absorption au centre du Soleil, mesurée directement, est, toutes corrections faites, égale à  $5895^{\text{Å}},941$ . L'écart entre ces deux nombres ne correspond pas à la vitesse de chute de  $1^{\text{km}},37$  par seconde indiquée ci-dessus. J'ai alors mesuré la longueur d'onde de la raie d'absorption terrestre et trouvé  $\lambda_t = 5895^{\text{Å}},9155$ , nombre qui, rapproché de la longueur d'onde solaire centrale, correspond à une vitesse de chute de  $1^{\text{km}},30$  par seconde. L'accord entre ce nombre et celui qui a été déduit directement des mesures sur le Soleil,  $1^{\text{km}},37$  par seconde, est aussi satisfaisant que possible, étant donnée la difficulté des expériences.

La vitesse équatoriale trouvée est  $2^{\text{km}},08$ , supérieure à celle de la couche du fer.

La mesure de la longueur d'onde de la raie d'absorption terrestre a été faite par la méthode interférentielle, en interposant, sur le trajet de la lumière émise par un bec à lumière jaune, un ballon vide d'air contenant du sodium métallique; ce ballon était placé dans une étuve à air. A son intérieur pénètrent deux électrodes terminées chacune par un petit balai en fil de fer. Lorsque le ballon contient un peu d'hydrogène l'absorption est grandement facilitée, ainsi que l'a indiqué Sir Nordman Lockyer; vers  $120^{\circ}$ - $130^{\circ}$  on voit l'absorption de la raie  $D_1$  se produire si l'on fait passer une décharge dans le ballon, l'absorption cesse quand la décharge est interrompue. Mais sa disparition est loin d'être instantanée et présente certaines particularités sur lesquelles je compte revenir. Si la température est suffisamment élevée, l'absorption se produit spontanément. La raie  $D_2$  se renverse à une température plus basse que la raie  $D_1$  et est plus large qu'elle. On voit les anneaux de  $D_1$  et  $D_2$  séparés chacun en deux parties par une fine raie noire qui n'est pas placée au milieu de l'anneau brillant. Il faut que la source donne des anneaux qui soient assez larges, mais pas trop, et que les épaisseurs des étalons correspondent à une discordance des raies  $D$ .

On pourrait se proposer de comparer les vitesses de chute trouvées pour le magnésium ( $1,57 \text{ km:s}$ ), le sodium ( $1,37 \text{ km:s}$ ) et le calcium <sup>(1)</sup> (raie  $K_3$ ,  $1,17 \text{ km:s}$ ) et, faisant intervenir les poids atomiques de ces corps, de déterminer les hauteurs relatives des couches où se produit l'absorption pour les raies de ces trois corps; mais le problème est extrêmement complexe, étant donné

---

(1) SAINT-JOHN, *Astrophysical Journal*, juillet 1910.



surtout le peu de connaissance que nous avons du champ magnétique solaire et de la charge électrique du Soleil; il faudrait d'ailleurs, pour une semblable étude, faire intervenir les accroissements des vitesses de rotation.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *L'enregistrement photographique et la reproduction de la scintillation des étoiles.* Note (1) de M. G.-A. TIKHOFF, présentée par M. H. Deslandres.

Au mois de février 1911, j'ai conçu l'idée de l'enregistrement photographique et de la reproduction de la scintillation des étoiles.

Le principe de cet enregistrement est celui-ci : on photographie le spectre de l'astre scintillant au moyen d'un prisme objectif en imprimant en même temps à la plaque sensible un mouvement uniforme perpendiculaire à la longueur du spectre. Si la vitesse de ce mouvement est coordonnée avec la sensibilité de la plaque, on arrive à enregistrer les changements de l'intensité de différents rayons. On obtient ainsi une bande qui est formée par la juxtaposition d'une quantité de spectres et qu'on peut, à juste titre, nommer *scintillogramme*.

N'ayant pas de dispositif pour le mouvement de la plaque sensible, j'ai tourné la difficulté en arrêtant le mouvement d'horlogerie et en laissant le spectre lui-même se déplacer sur la plaque. Le prisme objectif est, dans ce cas, disposé de telle façon que le spectre ait la direction Nord-Sud. Cependant, ce procédé ne doit être pratiqué que pour des essais préliminaires et lorsqu'on n'a pas le dispositif spécial indiqué plus haut, parce qu'il a beaucoup d'inconvénients dont voici les principaux : la courbure des raies spectrales, la détérioration des images et la variation de la vitesse de l'étoile avec l'éloignement de l'axe optique, l'impossibilité de varier la vitesse du mouvement du spectre, etc.

Je me servais de l'astrographe de Bredikhine de l'Observatoire de Poulkovo (ouverture, 170<sup>mm</sup>; distance locale, 800<sup>mm</sup>) muni du prisme objectif en flint avec l'angle de 20°. Dans ces conditions, la longueur du spectre entre H<sub>α</sub> et H<sub>ε</sub> est égale à 11<sup>mm</sup> à peu près. J'employais des plaques rapides Schleussner en les sensibilisant pour les rayons optiques au moyen du pinacyanol et de l'homocol. L'expérience a fait voir qu'avec ces moyens instrumentaux et photographiques, on arrive juste à enregistrer la scintillation de Sirius et que, même pour cette étoile, la plaque est quelquefois sous-exposée. Aussi n'ai-je pas fait d'essais avec des étoiles plus faibles. Quant aux pla-

---

(1) Présentée dans la séance du 29 janvier 1912.

nètes, j'ai obtenu plusieurs scintillogrammes de Vénus qui se prêtait très bien à ce genre d'observations au mois de mai 1911.

En étudiant les scintillogrammes, on remarque tout d'abord une grande différence, bien connue d'ailleurs, dans le mode de la scintillation des étoiles et des planètes. Dans le cas de Sirius, les changements de l'intensité de différents rayons sont, dans la plupart des cas, indépendants les uns des autres, tandis que chez Vénus la scintillation consiste principalement dans les changements simultanés de tous les rayons. On le voit bien sur les copies des scintillogrammes que j'ai l'honneur de soumettre à l'attention de l'Académie.

Il faut ajouter cependant qu'avec un astrographe comme le mien et avec la sensibilité actuelle des plaques photographiques, on ne peut enregistrer les scintillations que par des groupes de plusieurs dizaines. En effet, on sait que le nombre des changements de couleur des étoiles dépasse quelquefois 100 par seconde. Or, sur ma plaque, l'étoile parcourt en 1 seconde seulement  $0^{\text{mm}},06$ , et c'est dans cette bande mince que sont renfermés tous ces changements.

Parmi tous les scintillogrammes de Vénus, pris entre le 9 et le 16 mai 1911 avec la durée totale de 122 minutes, il y en a un, celui du 11 mai, qui est particulièrement intéressant. Ce scintillogramme a été photographié entre  $14^{\text{h}}41^{\text{m}}$  et  $15^{\text{h}}10^{\text{m}}$  t. sid. de Poulkovo. La hauteur apparente de Vénus, pendant ce temps-là, était très faible, à savoir :  $4^{\circ}4'$  au commencement et  $1^{\circ}54'$  à la fin. En plus, la planète se trouvait au-dessus des brumes de Saint-Petersbourg, et, dans ces conditions, on s'explique la faiblesse excessive des rayons  $520^{\mu}-460^{\mu}$  et l'extinction complète de tous les rayons plus réfringibles que  $\lambda 460^{\mu}$ ; ce qu'on a constaté après le développement du scintillogramme. D'ailleurs, avec l'abaissement progressif de Vénus, cette extinction gagnait régulièrement les rayons de longueur d'onde de plus en plus grande. Par contre, dans les rayons rouges, le spectre est bien visible jusqu'au delà de la raie  $\beta$ .

Or, à l'endroit correspondant à  $15^{\text{h}}3^{\text{m}},5$ , quand la hauteur apparente de la planète n'était que de  $2^{\circ}20'$ , il s'est produit une réapparition instantanée du spectre tout entier jusqu'à  $\lambda 415^{\mu}$ . Les rayons rouges et orangés sont devenus un peu plus brillants qu'immédiatement avant et après, mais ce sont les rayons  $500^{\mu}-475^{\mu}$  qui se sont montrés pour un instant les plus éclatants du spectre, tandis qu'ils sont absolument invisibles pendant le quart d'heure dont le milieu correspond au phénomène en question. L'étude attentive du négatif original exclut toute idée d'un défaut quel-



conque de la couche sensible, qui pourrait produire cette particularité. On voit par là l'intérêt que présente l'enregistrement continu de la scintillation des étoiles pour l'étude des propriétés d'absorption de notre atmosphère.

Je passe maintenant à la reproduction de la scintillation des étoiles. Pour ce but j'ai fait usage du principe de la réversibilité du spectroscopie photographique indiqué en 1906 par M. Lippmann (*Comptes rendus*, t. 143, p. 270). D'après ce principe, pour reproduire la couleur d'un point lumineux, il faut photographier son spectre, en faire le diapositif et le rentrer dans le châssis du même spectrographe de telle façon que les raies spectrales reviennent à leurs places respectives. En éclairant ensuite le diapositif par de la lumière blanche, on obtient dans la fente la synthèse de tous les rayons en correspondance exacte avec la couleur du point photographié. S'il y a une succession des spectres d'un même point, il suffit de déplacer peu à peu le diapositif dans le châssis pour voir les changements de couleur du point.

Dans le cas actuel, il serait impossible de se servir de l'astrographe lui-même, et j'ai arrangé pour cela un spectrographe de laboratoire. Sa dispersion est un peu moindre que celle du système astrographe + prisme objectif; c'est pourquoi il a fallu changer convenablement l'échelle des scintillogrammes. Pourtant, il reste encore une inégalité de la dispersion différentielle des deux appareils, mais elle n'a pas d'importance dans le cas présent.

Sur la photographie que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie on voit les détails principaux du spectrographe avec les changements qui y ont été faits pour la reproduction de la scintillation. Le diapositif du scintillogramme est placé dans un cadre qui est mû par un mécanisme à ressort. Le diapositif est éclairé par une lumière intense. La fente est remplacée par une petite ouverture circulaire qu'on observe à l'œil nu à la distance de la vision distincte.

En mettant le mécanisme en marche, on voit des changements de couleur et d'intensité de l'étoile. Cependant ces changements sont bien plus lents que dans la nature, ce qui tient aux causes indiquées plus haut.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les équations de Laplace à solutions quadratiques.* Note de M. Tzitzéica.

1. Je suppose que l'équation de Laplace à invariants égaux

$$(1) \quad \frac{\partial^2 \alpha}{\partial u \partial v} = h \alpha$$

admet les  $n + 2$  solutions  $\alpha_i$ , liées par la relation quadratique

$$(2) \quad \sum_1^n \alpha_i^2 = \alpha_{n+1} \alpha_{n+2}.$$

Soient  $\alpha'_i$  les  $n + 2$  fonctions obtenues de  $\alpha_i$  pour la transformation de Moutard et à l'aide de la solution particulière R de (1). Ces nouvelles fonctions vérifient aussi une équation de la forme (1). Le problème de choisir la solution R, ou de déterminer la transformation de Moutard, de manière que les  $\alpha'_i$  vérifient aussi la relation

$$(2') \quad \sum_1^n \alpha_i'^2 = \alpha'_{n+1} \alpha'_{n+2},$$

n'a pas encore été résolu d'une manière générale. Nous l'avons complètement résolu dans les cas  $n = 2$ ,  $n = 3$ ,  $n = 4$  et, dans le cas  $n = 3$ , nous avons montré qu'il est identique à la transformation des surfaces isothermiques données par M. Darboux.

Nous nous proposons maintenant de faire voir que, dans le cas général aussi, le problème se confond avec une généralisation de la transformation de M. Darboux.

2. Tout d'abord nous posons

$$x_i = \frac{\alpha_i}{\alpha_{n+2}} \quad (i = 1, 2, \dots, n);$$

ces fonctions sont des solutions d'une équation de Laplace de la forme

$$(3) \quad \frac{\partial^2 x}{\partial u \partial v} = \frac{\partial \theta}{\partial v} \frac{\partial x}{\partial u} + \frac{\partial \theta}{\partial u} \frac{\partial x}{\partial v}.$$

Comme, en vertu de (2),  $\Sigma x_i^2$  est une solution de cette équation, il résulte



que l'on peut poser

$$\sum dx_i^2 = e^{2\gamma}(du^2 + dv^2).$$

Le réseau  $(x)$  décrit par le point  $x(x_1, x_2, \dots, x_n)$  est donc, dans l'espace à  $n$  dimensions, un réseau isothermique. Introduisons les notations suivantes :

$$(4) \quad \frac{\partial x_i}{\partial u} = e^{\theta} \xi_i, \quad \frac{\partial x_i}{\partial v} = e^{\theta} \eta_i,$$

où l'on a

$$\sum \xi_i^2 = 1, \quad \sum \eta_i^2 = 1, \quad \sum \xi_i \eta_i = 0.$$

On peut considérer les  $\xi_i$  et les  $\eta_i$  comme les éléments des deux dernières lignes d'un déterminant orthogonal à  $n$  lignes et  $n$  colonnes, dont nous désignons les autres éléments par  $X_i^p$  (<sup>1</sup>). On a alors les relations suivantes :

$$(5) \quad \begin{cases} \frac{\partial \xi_i}{\partial u} = -\frac{\partial \theta}{\partial v} \eta_i - \sum_1^{n-2} a_p X_i^p, & \frac{\partial \eta_i}{\partial u} = \frac{\partial \theta}{\partial v} \xi_i, & \frac{\partial X_i^p}{\partial u} = a_p \xi_i, \\ \frac{\partial \xi_i}{\partial v} = \frac{\partial \theta}{\partial u} \eta_i, & \frac{\partial \eta_i}{\partial v} = -\frac{\partial \theta}{\partial u} \xi_i - \sum b_p X_i^p, & \frac{\partial X_i^p}{\partial v} = b_p \eta_i, \end{cases}$$

et les conditions d'intégrabilité de ce système sont

$$(6) \quad \frac{\partial a_p}{\partial v} = \frac{\partial \theta}{\partial v} b_p, \quad \frac{\partial b_p}{\partial u} = \frac{\partial \theta}{\partial u} a_p, \quad \frac{\partial^2 \theta}{\partial u^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial v^2} + \sum a_p b_p = 0.$$

3. Posons aussi  $x'_i = \frac{\alpha'_i}{\alpha'_{n+2}} (i = 1, 2, \dots, n)$ . A cause de la transformation de Moutard et des relations (2) et (2'), on peut trouver des fonctions  $k$  et  $k'$  et une fonction  $A$  telles que l'on ait

$$(7) \quad \begin{cases} \frac{\partial k'}{\partial u} = A \frac{\partial k}{\partial v}, & \frac{\partial k' x'_i}{\partial u} = A \frac{\partial k x_i}{\partial u}, & \frac{\partial k' \sum x_i'^2}{\partial u} = A \frac{\partial k \sum x_i^2}{\partial u}, \\ \frac{\partial k'}{\partial v} = -A \frac{\partial k}{\partial u}, & \frac{\partial k' x'_i}{\partial v} = -A \frac{\partial k x_i}{\partial v}, & \frac{\partial k' \sum x_i'^2}{\partial v} = -A \frac{\partial k \sum x_i^2}{\partial v}. \end{cases}$$

Il est évident que l'on peut trouver  $n$  fonctions  $\alpha, \beta$  et  $u_p (p = 1, 2, \dots, n-2)$  telles que les  $x'_i$  s'expriment par les formules suivantes :

$$(8) \quad x'_i = x_i + \alpha \xi_i + \beta \eta_i + \sum u_p X_i^p.$$

En introduisant ces expressions dans les formules (7), en utilisant les

(<sup>1</sup>) C. GUICHARD, *Annales de l'École Normale*, 1897.

relations (4), (5) et (6), enfin en posant

$$(9) \quad k' = \sigma, \quad k = -\frac{1}{\varphi}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial u} = e^{\theta} \lambda, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial v} = e^{\theta} \mu,$$

on trouvera d'abord

$$\alpha = -\frac{\lambda}{m\sigma}, \quad \beta = -\frac{\mu}{m\sigma}, \quad m = \text{const.};$$

et en posant aussi  $u_p = -\frac{w_p}{m\sigma}$ , on obtiendra les relations

$$(10) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \sigma}{\partial u} = e^{-\theta} \lambda, \quad \frac{\partial \lambda}{\partial u} = -\frac{\partial \theta}{\partial v} \mu + m(e^{\theta} \sigma + e^{-\theta} \varphi) - \Sigma a_p w_p, \\ \frac{\partial \mu}{\partial u} = \frac{\partial \theta}{\partial v} \lambda, \quad \frac{\partial w_p}{\partial u} = a_p \lambda, \\ \frac{\partial \sigma}{\partial v} = -e^{-\theta} \mu, \quad \frac{\partial \lambda}{\partial v} = \frac{\partial \theta}{\partial u} \mu, \\ \frac{\partial \mu}{\partial v} = -\frac{\partial \theta}{\partial u} \lambda + m(e^{\theta} \sigma - e^{-\theta} \varphi) - \Sigma b_p w_p, \quad \frac{\partial w_p}{\partial v} = b_p \mu \end{array} \right.$$

et

$$(11) \quad \lambda^2 + \mu^2 + \Sigma w_p^2 = 2m\varphi\sigma.$$

Le système linéaire d'équations aux dérivées partielles, formé par les deux équations en  $\varphi$  de (9) et par les équations (10), est complètement intégrable en vertu des relations (6). Son intégrale générale contient  $n+2$  constantes arbitraires. Comme d'autre part, pour toute intégrale  $(\lambda, \mu, w_p, \varphi, \sigma)$  du système, on a

$$\lambda^2 + \mu^2 + \Sigma w_p^2 - 2m\varphi\sigma = \text{const.},$$

il résulte qu'en imposant à l'intégrale générale la relation (11), elle contiendra encore  $n+1$  constantes arbitraires. Dans ces conditions il est aisé de voir que l'on a pour les  $x'_i$  la relation

$$\Sigma dx_i'^2 = e^{-2\theta} \frac{\varphi^2}{\sigma^2} (du^2 + dv^2),$$

ce qui montre bien que le réseau  $(x')$  déduit du réseau isothermique  $(x)$  est lui aussi isothermique. Pour  $n=3$  on retombe sur la transformation de M. Darboux. On voit donc bien que toute transformation de Moutard de  $n+2$  solutions quadratiques en  $n+2$  solutions quadratiques se réduit à une généralisation de la transformation  $D_m$  de M. Darboux.



ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur le problème de Dirichlet.*

Note de M. HENRI LEBESGUE, présentée par M. Émile Picard.

Le problème consiste à trouver une fonction  $V(P)$  harmonique et continue dans un domaine donné  $D$ , continue sur la frontière  $F$  de  $D$  et égale sur cette frontière à une fonction donnée  $f(P)$ , continue dans  $D$  et sur  $F$ . Nous supposons que  $D$  est un de ces domaines pour lesquels on peut affirmer l'existence de la solution  $V(P)$ , quelle que soit la fonction donnée  $f(P)$ , et nous nous proposons de calculer  $V(P)$ .

Des méthodes qui permettent de démontrer l'existence de  $V(P)$  les seules qui conduisent à des algorithmes assez simples pour permettre le calcul sont celles de Neumann et de Fredholm; elles rattachent le calcul à la résolution d'une équation intégrale, linéaire, non homogène, de seconde espèce. Il est très facile de rattacher le calcul de  $V$  à la résolution d'une équation intégrale, singulière, linéaire, homogène, de seconde espèce.

Plaçons-nous, pour fixer les idées, dans le cas de deux dimensions. Soit  $C(P)$  le plus grand cercle de centre  $P$  et qui soit contenu dans  $D + F$ ; le théorème de la moyenne de Gauss s'écrit alors

$$(1) \quad V(P) = \int \int_{C(P)} \frac{1}{\int \int_{C(P)} dx dy} V(x, y) dx dy = \int \int_D K_1(P, Q) V(x, y) dx dy,$$

$K_1(P, Q)$  étant le facteur qui multiplie  $V(x, y)$  dans l'intégrale du second membre si le point  $Q$  de coordonnées  $x, y$  est intérieur à  $C(P)$  et  $K_1(P, Q)$  étant nul dans le cas contraire. Cette équation est celle dont il s'agit.

Tandis que l'équation de Neumann-Fredholm ne peut être écrite que si l'on connaît  $f(P)$  et qu'elle n'admet qu'une solution, l'équation (1) est vérifiée par toutes les fonctions harmoniques dans  $D$ . On peut donc, au sujet de l'équation (1), se poser un problème de Dirichlet en remplaçant, dans l'énoncé du début de cette Note, la condition que  $V(P)$  soit harmonique par la condition que  $V(P)$  satisfasse à l'équation (1) <sup>(1)</sup>.

Ce problème transformé ne peut admettre deux solutions, car une fonction ayant dans  $D$  un maximum ou un minimum absolu, ne peut satisfaire à l'équation (1); donc, dans les conditions où nous nous sommes

(1) On peut aussi se poser un problème de Dirichlet pour l'équation non homogène correspondant à l'équation (1).

placés, son unique solution est la solution du problème de Dirichlet ordinaire.

Le problème transformé se résout de suite par la méthode des approximations successives utilisée comme pour les équations de Volterra; d'ailleurs, pour le cas d'une dimension, l'équation (1) est presque une équation de Volterra. Posons :

$$K_i(P, Q) = \int_D K_1(P, \alpha) K_{i-1}(\alpha, Q) d\alpha, \quad f_i(P) = \int_D K_i(P, Q) f(Q) dQ.$$

*Les fonctions  $f_i(P)$  convergent uniformément vers la fonction  $V(P)$  cherchée.*

La méthode peut être variée de bien des manières;  $r$  désignant la distance des deux points  $P$  et  $Q$ , le théorème de la moyenne fournit l'égalité

$$(2) \quad V(P) = \frac{\int_{C(P)} \int_{C(P)} \frac{\varphi(r)}{\int_{C(P)} \varphi(r) dQ} V(Q) dQ,$$

qui fait correspondre, à chaque fonction  $\varphi(r)$ , un noyau  $K_i(P, Q)$  à partir duquel on peut raisonner comme précédemment sous de très larges conditions. Si, en particulier, on suppose  $\varphi(r)$  égale à 1 dans un intervalle et nulle ailleurs, cela revient à appliquer l'opération de moyenne à un cercle ou à une couronne circulaire concentrique à  $C(P)$ . Comme cas limite, on est conduit à l'opération de moyenne appliquée à la circonférence frontière de  $C(P)$ . Cette opération répétée fournit bien encore la solution  $V(P)$ , mais elle ne correspond plus à l'algorithme indiqué.

J'indique, pour le cas du noyau primitif, la marche de la démonstration qui est extrêmement simple quand on suppose, comme je l'ai fait ici, l'existence de la solution du problème de Dirichlet antérieurement démontrée. De ce théorème d'existence résulte qu'à chaque point  $M$  de  $F$  on peut associer une fonction harmonique  $V_M(P)$  continue dans  $D + F$  et égale, en chaque point  $P$  de  $F$ , à la distance  $PM$ . En disposant convenablement des constantes arbitraires  $A$  et  $B$ , on formera une fonction  $AV_M(P) + B$  plus grande que  $f(P)$  dans tout  $D + F$  et ne surpassant  $f(P)$  au point  $M$  que d'une quantité inférieure à  $\epsilon$ .

Cette fonction sera dite une barrière supérieure; on définira de même une barrière inférieure. Toutes les  $f_i(P)$  sont comprises entre ces deux barrières et par suite il existe un voisinage  $F$ , de  $F$  dans lequel toutes les  $f_i$  diffèrent de moins de  $2\epsilon$ . Si donc le maximum  $\mu_{i, i+p}$  de  $|f_i(P) - f_{i+p}(P)|$



surpasse  $3\varepsilon$ , il est atteint dans  $D - F_1$ . Or, pour  $P$  dans  $D - F_1$ , on peut fixer une limite inférieure  $\alpha$  de la fraction d'aire de  $C(P)$  qui est dans  $F_1$ , et l'on a

$$|f_{i+1}(P) - f_{i+p+1}(P)| = \left| \int_D K_1(P, Q) [f_i(Q) - f_{i+p+1}(Q)] dQ \right| \\ < \mu_{i,i+p} - \alpha(\mu_{i,i+p} - 2\varepsilon).$$

$\mu_{i+1, i+p+1}$  ne surpasse donc pas le plus grand des deux nombres  $3\varepsilon$  et  $\mu_{i,i+p} - \alpha\varepsilon$  et par suite, si  $M$  est le maximum de  $|f(P)|$ , pour  $i$  supérieur à  $\frac{2M}{\alpha\varepsilon}$ , le maximum de  $|f_i(P) - f_{i+p}(P)|$  ne surpasse pas  $3\varepsilon$ . La démonstration est achevée.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une classe de formes quadratiques à quatre variables liées à la transformation des fonctions abéliennes.*

Note de M. G. COTY, présentée par M. G. Humbert.

Dans une précédente Note (29 janvier 1912), j'ai étudié les formes définies appartenant à une certaine classe de formes quadratiques à quatre variables signalées par Hermite et intimement liées à la transformation des fonctions abéliennes de genre 2. Je me propose d'indiquer quelques résultats relatifs aux formes indéfinies et je renvoie pour les notations à la Note précédente.

5. Les formes indéfinies se séparent en deux types bien distincts :

- 1° Les formes  $f$  dont la forme binaire adjointe  $\varphi(x, y)$  est indéfinie ;
- 2° Les formes  $f$  pour lesquelles  $\varphi(x, y)$  est définie positive.

6. L'étude de la réduction et de l'équivalence des formes du premier type se poursuit d'après les principes que nous avons indiqués. Elle comprend comme cas particulier l'étude des formes indéfinies, analogues aux formes à indéterminées conjuguées d'Hermite et de Bianchi, du type signalé dans la Note précédente (n° 4).

*Le nombre de classes de formes  $f$  indéfinies de discriminant donné dont la forme binaire adjointe est indéfinie et représente proprement un nombre négatif donné, nécessairement congru à 0 ou à 1 suivant le module 4, est fini.*

*Les formes  $f$  indéfinies de discriminant  $\delta^2$  donné,  $\delta$  étant un entier négatif, se répartissent en un nombre fini de classes.*

On peut, de plusieurs manières, donner des conditions de réduction pour ces formes, mais, en général, il y a plusieurs réduites dans chaque classe.

7. Les formes  $f$  indéfinies pour lesquelles la forme binaire adjointe  $\varphi(x, y)$  est définie positive s'étudient également par la méthode générale indiquée précédemment, la formation effective des réduites étant cependant moins aisée que dans les deux autres cas. Mais une interprétation géométrique de la transformation des fonctions abéliennes de genre 2, dont la première idée est due à M. Humbert et que nous avons développée, permet de relier l'étude des formes considérées à une question traitée par M. Humbert relative aux fonctions abéliennes singulières (*Journal de Mathématiques pures et appliquées*, 5<sup>e</sup> série, t. IX, 1903, p. 65 et suiv.). C'est véritablement cette classe de formes qui se trouve étroitement liée à la théorie analytique de la transformation; toute propriété de ces formes a sa correspondante pour les fonctions abéliennes ordinaires ou singulières. C'est ainsi que des propriétés des surfaces hyperabéliennes de M. Humbert (Mémoire cité, p. 91) on déduit immédiatement que

*Les formes  $f$  indéfinies de discriminant  $\delta^2$  donné et dont la forme binaire associée est définie positive et représente proprement un nombre donné du type  $4N$  ou  $4N + 1$  se répartissent en un nombre fini de classes.*

*Les formes  $f$  indéfinies pour lesquelles  $\delta$  est positif se distribuent en un nombre limité de classes.*

En général, à une classe de formes binaires adjointes  $\varphi(x, y)$ , correspondent plusieurs classes de formes  $f$ .

A chaque forme  $f$  correspond un groupe fuchsien, isomorphe au groupe des transformations de la forme quaternaire en elle-même, et lié aux transformations semblables de la forme ternaire  $z^2 - \varphi(x, y)$ .

Nous nous limiterons à ces résultats donnant la solution du problème posé par Hermite, mais nous reviendrons sur ces formes qui permettent de poursuivre l'analogie des entiers ordinaires et des entiers d'un corps quadratique positif, car leur étude comprend, comme cas particulier, celle des formes à indéterminées conjuguées pour un corps positif.

8. Soit

$$f(x_0, x_1, x_2, x_3) = \sum a_{ij} x_i x_j \quad (i, j = 0, 1, 2, 3); \quad a_{ij} = a_{ji}$$



une forme quadratique à coefficients entiers. Nous dirons qu'elle appartient au complexe linéaire

$$\sum A_{ik} p_{ik} = 0,$$

les  $p_{ik}$  étant les coordonnées pluckériennes ordinaires dans un espace où les coordonnées tétraédriques sont  $x_0, x_1, x_2, x_3$ , si l'une des deux séries réglées tracées sur la quadrique  $f = 0$ , fait partie du complexe. Si les  $A_{ik}$  sont entiers et premiers entre eux, le nombre

$$\Delta = A_{01} A_{23} + A_{02} A_{31} + A_{03} A_{12}$$

sera dit *l'invariant arithmétique* du complexe

Considérons les formes  $f$  appartenant à un complexe arithmétique ( $k$ ) d'invariant 1; les  $a_{ij}$  sont liés par 5 relations homogènes et du second degré et à coefficients entiers. Considérons, d'autre part, les substitutions homographiques  $(a_i, b_i, c_i, d_i)$  sur les  $x_i$ , à coefficients entiers et de déterminant égal à 1 laissant invariant le complexe ( $k$ ). Les  $a_i, b_i, c_i, d_i$  sont liés par 6 relations homogènes du second degré et à coefficients entiers.

On peut se proposer d'étudier l'équivalence des formes  $f$  par ces substitutions spéciales. Cette étude se ramène à celle des formes signalées par Hermite. Et il est aisé d'énoncer tous les résultats relatifs à la distribution en classes de ces formes.

Me bornant à cette indication, je signalerai la remarque suivante :

*Toute forme quadratique à quatre variables, appartenant à un complexe à coefficients rationnels, a son discriminant carré parfait.*

9. En étudiant la transformation des fonctions abéliennes de genre 2, relatives au Tableau des périodes

$$\begin{vmatrix} 1 & & & \\ \frac{1}{n} & 0 & g & h \\ & 0 & 1 & h \\ & & & g' \end{vmatrix}.$$

j'ai été amené à considérer des formes particulières à quatre variables plus générales que celles d'Hermite dont l'étude, qui se poursuit d'après les mêmes principes, donne d'intéressants résultats relatifs à la théorie des nombres.

ACOUSTIQUE. — *Sur la résonance multiple des cloches.*

Note de M. GABRIEL SIZES, transmise par M. J. Violle.

On est généralement très sobre de détails sur les manifestations vibratoires des cloches. La poétique définition de Lamennais, dans son laco-nisme, en dit plus que toute autre : « La cloche, par d'innombrables vibrations partielles, et conséquemment par autant de sons coexistants au son primordial, représente la voix une et multiple de la nature. » Il est certain qu'on n'a su voir aucune relation entre les vibrations partielles et le son prédominant des cloches.

En 1881, M. C. Saint-Saëns posa le principe : que les harmoniques partiels des cloches n'avaient qu'une relation secondaire avec le son prédo-minant, qu'on croyait être le fondamental, et que la véritable fondamentale de la manifestation harmonique vibrait à un intervalle inférieur si éloigné du son prédominant que notre oreille ne pouvait la percevoir.

Par les inscriptions des vibrations des quatre principales cloches de la cathédrale de Montpellier, faites avec la collaboration de M. G. Massol, j'ai pu déterminer la base des rapports des vibrations de ces cloches (comme précédemment celle des diapasons), au moyen de la méthode harmonique musicale, élaborée avec la haute collaboration de M. C. Saint-Saëns. Le principe de cette méthode est exposé dans une Note, présentée à l'Académie le 6 janvier 1908 <sup>(1)</sup>.

La plus importante de ces cloches mesure 1<sup>m</sup>,72 de diamètre et pèse 2800<sup>kg</sup>. Elle vibre un son prédominant faisant 106 vd = La<sub>1</sub>. Ce La<sub>1</sub> est *en fonction* de 6<sup>e</sup> harmo-nique; il est accompagné de sa *tierce mineure harmonique*  $\frac{7}{6}$ . La fondamentale réelle (non inscrite) ou son 1 est un Ré<sub>—</sub> de 1<sup>v</sup>, 1. Ce qui donne au son prédominant le rang de 96<sup>e</sup> harmonique de l'échelle générale de cette cloche. Deux accords de *septième mineure harmonique de dominante* caractérisent deux tonalités différentes en rapport de quinte; dans l'échelle inférieure, le ton de sol majeur, par l'accord ré, fa#, la, ut; dans l'échelle supérieure, le ton de Ré majeur, par l'accord la, ut#, mi, sol. 21 harmoniques se sont inscrits : 6 inférieurs et 14 supérieurs; les lire dans l'ordre

---

(<sup>1</sup>) SIZES et MASSOL, *Sur les harmoniques d'un corps vibrant* (*Comptes rendus*, t. 146, p. 24). Voir aussi, des mêmes auteurs, *Comptes rendus*, 18 novembre 1907, 17 mai 1909, et 1910, *passim*.



adopté : 1° Noms des sons; 2° Nombre de vibrations; 3° Ordre des harmoniques et rapports à la fondamentale. Le trait placé sous un nom de note signifie que ce son est *en fonction* de 7<sup>e</sup> harmonique.

(ré <sub>-5</sub> )	la <sub>-3</sub>	ré <sub>-1</sub>	ut <sub>0</sub>	ré <sub>0</sub>	mi <sub>0</sub>	fa <sub>1</sub> <sup>#</sup>	(la <sub>1</sub> )	ut <sub>2</sub>	ré <sub>2</sub>	ré <sub>2</sub> <sup>#</sup>	sol <sub>2</sub>
(1 <sup>v</sup> , 1)	6 <sup>v</sup> , $\frac{2}{3}$	17 <sup>v</sup> , $\frac{2}{3}$	31 <sup>v</sup>	35 <sup>v</sup> , $\frac{1}{3}$	40 <sup>v</sup>	88 <sup>v</sup> , $\frac{1}{3}$	(106 <sup>v</sup> )	124 <sup>v</sup>	141 <sup>v</sup> , $\frac{1}{3}$	150 <sup>v</sup>	185 <sup>v</sup> , 5
(1)	6	16	28	32	36	80	(96)	112	128	136	168

la <sub>2</sub>	ut <sub>3</sub>	ré <sub>3</sub>	fa <sub>3</sub> <sup>#</sup>	la <sub>3</sub>	mi <sub>4</sub>	la <sub>4</sub>	ut <sub>5</sub>	u t	mi <sub>5</sub>
212 <sup>v</sup>	248 <sup>v</sup>	282 <sup>v</sup> , $\frac{2}{3}$	353 <sup>v</sup> , $\frac{1}{3}$	424 <sup>v</sup>	640 <sup>v</sup>	848 <sup>v</sup>	992 <sup>v</sup>	1060 <sup>v</sup>	1280 <sup>v</sup>
192	224	256	320	384	576	768	896	960	1152

La seconde cloche mesure 1<sup>m</sup>,52 de diamètre et pèse 2400<sup>kg</sup>. Le son prédominant = 120 v.d = Si<sub>1</sub>. Fondamentale réelle (non inscrite) Mi<sub>-5</sub> de 1<sup>v</sup>,25. Mêmes considérations harmoniques que pour la précédente. Échelle inférieure, ton de La majeur. Échelle supérieure, ton de Mi majeur. 23 harmoniques inscrits : 9 inférieurs et 13 supérieurs.

(mi <sub>-5</sub> )	Fa <sub>-2</sub> <sup>#</sup>	sol <sub>-2</sub> <sup>#</sup>	sol <sub>-1</sub> <sup>#</sup>	ré <sub>0</sub>	mi <sub>0</sub>	fa <sub>0</sub> <sup>#</sup>	sol <sub>0</sub> <sup>#</sup>	mi <sub>1</sub>	la <sub>1</sub>	(si <sub>1</sub> )	ré <sub>2</sub>
(1 <sup>v</sup> , 25)	11 <sup>v</sup> , $\frac{1}{4}$	12 <sup>v</sup> , $\frac{1}{2}$	25 <sup>v</sup>	35 <sup>v</sup>	40 <sup>v</sup>	45 <sup>v</sup>	50 <sup>v</sup>	80 <sup>v</sup>	112 <sup>v</sup> , 5	(120 <sup>v</sup> )	140 <sup>v</sup>
(1)	9	10	20	28	32	36	40	64	90	(96)	112

fa <sub>2</sub> <sup>#</sup>	sol <sub>2</sub> <sup>#</sup>	si <sub>2</sub>	ré <sub>3</sub>	mi <sub>3</sub>	fa <sub>3</sub> <sup>#</sup>	si <sub>3</sub>	ut <sub>4</sub> <sup>#</sup>	ré <sub>4</sub>	ré <sub>4</sub> <sup>#</sup>	mi <sub>4</sub>	fa <sub>4</sub> <sup>#</sup>
180 <sup>v</sup>	200 <sup>v</sup>	240 <sup>v</sup>	280 <sup>v</sup>	320 <sup>v</sup>	360 <sup>v</sup>	480 <sup>v</sup>	540 <sup>v</sup>	560 <sup>v</sup>	600 <sup>v</sup>	640 <sup>v</sup>	720 <sup>v</sup>
144	160	192	224	256	288	384	432	448	480	512	576

La troisième cloche mesure 1<sup>m</sup>,375 de diamètre et pèse 1400<sup>kg</sup>. Le son prédominant = 135 v.d = ut<sub>2</sub><sup>#</sup>; avec la particularité d'être *en fonction* de 9<sup>e</sup> harmonique (quinte supérieure du 6<sup>e</sup> harmonique). Fondamentale réelle (non inscrite) Si<sub>-6</sub> de 0<sup>v</sup>,9375; ce qui donne au son prédominant le rang de 144<sup>e</sup> harmonique. A part cela, mêmes considérations harmoniques que pour les précédentes. Échelle inférieure, ton de Mi majeur. Échelle supérieure, ton de Si majeur.

23 harmoniques inscrits : 10 inférieurs et 12 supérieurs.

(Si <sub>-6</sub> )	si <sub>-3</sub>	fa <sub>-2</sub> <sup>#</sup>	fa <sub>-1</sub> <sup>#</sup>	sol <sub>-1</sub> <sup>#</sup>	ut <sub>0</sub> <sup>#</sup>	fa <sub>0</sub> <sup>#</sup>	ut <sub>1</sub> <sup>#</sup>	fa <sub>1</sub> <sup>#</sup>	la <sub>1</sub>	si <sub>1</sub>	(ut <sub>2</sub> <sup>#</sup> )
(0 <sup>v</sup> ,9375)	7 <sup>v</sup> , 5	11 <sup>v</sup> , 25	22 <sup>v</sup> , 5	25 <sup>v</sup> , 3	33 <sup>v</sup> , 75	45 <sup>v</sup>	67 <sup>v</sup> , 5	90 <sup>v</sup>	105 <sup>v</sup>	120 <sup>v</sup>	(135 <sup>v</sup> )
(1)	8	12	24	27	36	48	72	96	112	128	(144)

mi <sub>2</sub>	sol <sub>2</sub> <sup>#</sup>	si <sub>2</sub>	ut <sub>3</sub> <sup>#</sup>	mi <sub>3</sub>	si <sub>3</sub>	ut <sub>4</sub> <sup>#</sup>	mi <sub>4</sub>	sol <sub>4</sub> <sup>#</sup>	la <sub>4</sub> <sup>#</sup>	ut <sub>5</sub> <sup>#</sup>	sol <sub>5</sub> <sup>#</sup>
175 <sup>v</sup> , 5	202 <sup>v</sup> , 5	240 <sup>v</sup>	270 <sup>v</sup>	315 <sup>v</sup>	480 <sup>v</sup>	540 <sup>v</sup>	630 <sup>v</sup>	810 <sup>v</sup>	900 <sup>v</sup>	1080 <sup>v</sup>	1620 <sup>v</sup>
168	216	256	288	336	512	576	668	864	960	1152	1728

La quatrième cloche mesure 1<sup>m</sup>, 15 de diamètre et pèse 750<sup>kg</sup>. Le son prédominant = 160 v. d = mi<sub>2</sub>. Fondamentale réelle (non inscrite) Ré<sub>-3</sub> de 1<sup>v</sup>, 11. Mêmes considérations harmoniques que la précédente. Échelle inférieure, ton de Sol majeur. Échelle supérieure, ton de Ré majeur.

15 harmoniques inscrits : 8 inférieurs et 6 supérieurs.

( Ré <sub>-5</sub> )	la <sub>-2</sub>	ut <sub>-1</sub>	mi <sub>-1</sub>	sol <sub>-1</sub>	ut <sub>0</sub>	la <sub>0</sub>	mi <sub>1</sub>	la <sub>1</sub>	( mi <sub>2</sub> )	sol <sub>2</sub>
( 1 <sup>v</sup> , 11 )	13 <sup>v</sup> , $\frac{1}{3}$	15 <sup>v</sup> , 5	20 <sup>v</sup>	23 <sup>v</sup> , $\frac{1}{3}$	31 <sup>v</sup>	53 <sup>v</sup> , $\frac{1}{3}$	80 <sup>v</sup>	106 <sup>v</sup> , 6	160 <sup>v</sup>	186 <sup>v</sup> , 6
( 1 )	12	14	18	21	28	48	72	96	144	168
						si <sub>2</sub>	mi <sub>3</sub>	sol <sub>3</sub>	mi <sub>4</sub>	mi <sub>5</sub>
						240 <sup>v</sup>	320 <sup>v</sup>	373 <sup>v</sup> , 3	640 <sup>v</sup>	1280 <sup>v</sup>
						216	288	336	576	1152

PHYSIQUE. — *Sur la condensation de la vapeur d'eau par détente dans une atmosphère de gaz carbonique.* Note (1) de M. E. Besson, présentée par M. E. Bouty.

A l'aide du dispositif décrit dans une précédente Note (2) et en m'aidant de la même méthode d'inscription photographique, j'ai repris les expériences de M. C.-T.-R. Wilson (3) sur la condensation de la vapeur d'eau dans une atmosphère de gaz carbonique.

Ce gaz était obtenu en décomposant le bicarbonate de potassium par la chaleur; l'appareil était rempli par la méthode de déplacement, en utilisant un dégagement très abondant.

La condensation ne commence pas à se produire pour un degré de détente égal à 1,25 et pour les valeurs inférieures à 1,30 on n'observe que quelques gouttes. De 1,30 à 1,32, il y a augmentation légère de quelques gouttes et pour 1,33 on observe une petite pluie encore plus dense. A partir de ce moment, l'apparence observée est celle d'une pluie de plus en plus dense.

Le Tableau I rend compte du résultat obtenu.

(1) Présentée dans la séance du 29 janvier 1912.

(2) *Comptes rendus*, t. 153, 24 juillet 1910, p. 250.

(3) C.-R. WILSON, *Philos. Trans.*, t. CXCH, A, 1899, p. 403.



Tableau I.

Degré de détente $d$ .	Phénomène observé.	Degré de détente $d$ .	Phénomène observé.
Valeurs inférieures à 1,30.....	Rien ou quelques rares gouttes.	Valeurs comprises entre 1,41 et 1,44 inclus.....	Accroissement ra- pide de la pluie avec le degré de détente.
Valeurs comprises entre 1,30 et 1,32 inclus.....	Quelques gouttes de plus; condensa- tion insignifiante.	Valeurs comprises entre 1,453 et 1,50 inclus.....	Nuages épais restant assez longtemps en suspension.
$d = 1,332.....$	Petite pluie, encore peu dense.	$d = 1,51.....$	Accroissement assez lent de l'intensité avec le degré de détente.
Valeurs comprises entre 1,332 et 1,40 inclus.....	Augmentation lente de la pluie.	Valeurs supérieures à 1,51.....	Changement très sensible; brouillard très épais restant longtemps en suspension.
			Même apparence; l'intensité du brouillard paraît peu sensible à l'accroissement du degré de détente.

C'est pour une valeur de  $d$  voisine de 1,453 que l'augmentation du nuage se fait surtout sentir. La méthode d'inscription graphique, appliquée pour des détentes comprises entre 1,41 et 1,51, rend compte de ces apparences. La limite supérieure  $d = 1,51$  est très nettement établie; la limite inférieure est moins précise, elle se trouve au voisinage de 1,33.

Dans l'intention de la déterminer plus rigoureusement, j'ai soumis le gaz à l'action ionisante des rayons de Röntgen; la durée d'exposition était de 2 secondes. La première pluie appréciable se produisait pour  $d = 1,30$ , comme cela a déjà lieu dans le cas de l'air. Sous l'action des rayons de Röntgen, la condensation apparaît un peu plus tôt que sans ionisation préalable.

Il est important de remarquer que l'introduction d'une petite quantité d'air dans l'appareil provoque un abaissement important de la limite inférieure. Sans ionisation, pour la valeur  $d = 1,30$ , on a une pluie très nette et, avec ionisation préalable, on obtient déjà une pluie très appréciable

pour  $d = 1,28$ , et une pluie très abondante, presque un brouillard, pour  $d = 1,30$ . Il importe donc d'éliminer toute trace d'air.

On remarquera aussi que lorsque de l'air est mélangé au gaz carbonique, les centres qui prennent naissance dans l'air sous l'action des rayons de Röntgen et qui provoquent la condensation au moment de la détente n'ont plus la même aptitude condensante; la présence du gaz carbonique retarde l'apparition du phénomène qui devrait commencer à se produire dans l'air pour la valeur  $d = 1,25$ .

De nouvelles expériences ont été entreprises en employant dans l'appareil de l'eau préalablement privée d'air et en balayant l'air par un courant rapide de gaz carbonique circulant longtemps. Les résultats obtenus sont contenus dans le Tableau II.

Tableau II.

Degré de détente $d$ .	Phénomène observé.	Degré de détente $d$ .	Phénomène observé.
Valeurs inférieures à 1,345.....	Rien ou quelques rares gouttes.	Valeurs comprises entre 1,477 et 1,51 inclus...	Nuage épais; accroissement assez lent de l'intensité -- avec le degré de détente.
$d = 1,345.....$	Faible pluie.		
Valeurs comprises entre 1,345 et 1,466 inclus..	La pluie augmente peu à peu avec la détente et l'on finit par obtenir des nuages assez intenses.	$d = 1,523.....$	Changement très sensible, brouillard très épais restant longtemps en suspension.
$d = 1,477.....$	Augmentation brusque, nuage épais.	Valeurs supérieures à 1,523 .....	Même apparence; l'intensité du brouillard paraît peu sensible à l'accroissement du degré de détente.

La comparaison des résultats contenus dans les deux Tableaux montre que les précautions prises pour mieux éliminer les traces d'air ont eu pour effet de remonter les limites inférieure et supérieure de la détente dans le cas où le gaz n'est pas préalablement ionisé.

Avec ionisation préalable dans les mêmes conditions que précédemment, la première petite pluie appréciable se produirait pour  $d = 1,324$ .

La méthode d'inscription photographique a été appliquée pour des



détentes comprises entre 1,39 et 1,55 et vérifie les résultats consignés dans le Tableau II.

Si l'on convient, comme on l'a fait pour l'air, de prendre pour limite inférieure commune, la valeur de  $d$  qui correspond au cas où le gaz est ionisé, c'est 1,32 que l'on doit prendre dans le cas du gaz carbonique, valeur bien supérieure à celle trouvée pour l'air ( $d = 1,25$ ). Cette détente limite est donc susceptible de varier d'un gaz à l'autre, *même lorsque la condensation se produit sous l'action des rayons X*.

La limite supérieure est aussi plus élevée que pour l'air ( $d = 1,52$  au lieu de 1,38).

PHYSIQUE. — *Sur la constante diélectrique de l'anhydride carbonique au voisinage du point critique*. Note de M. L. VERAÏN, présentée par M. E. Bouty.

On connaît déjà pour un grand nombre de corps les valeurs de plusieurs grandeurs physiques au voisinage du point critique. Je me suis proposé d'en déterminer une nouvelle; la constante diélectrique, en opérant sur l'anhydride carbonique.

En 1895, Linde a mesuré les constantes diélectriques de  $\text{CO}_2$  à l'état liquide, mais à des températures éloignées du point critique, son appareil ne lui permettant pas de dépasser 18° (1).

La méthode que j'ai employée est la seconde des deux méthodes décrites par Drude pour la détermination des constantes diélectriques (2).

Un oscillateur Blondlot envoie des ondes électriques le long de deux fils de cuivre parallèles; on peut faire varier la longueur de cette ligne au moyen d'une double coulisse analogue à celle des trombones. Les deux fils aboutissent aux armatures d'un condensateur enfermé dans un tube de Natterer: ces armatures sont deux petits plateaux de platine de 30<sup>mm</sup> de surface environ, distants de 2<sup>mm</sup> à 3<sup>mm</sup>.

Le tube de Natterer est en cristal à parois épaisses. On y a introduit par compression et refroidissement de l'anhydride carbonique pur en quantité telle qu'il y ait disparition du ménisque à la température critique. Ce remplissage présente quelques difficultés; j'ai opéré par tâtonnements: ayant d'abord rempli le tube d'une quantité intentionnellement trop grande du corps, j'ai retiré du gaz par deux fois; en refroidissant le tube à - 79° j'ai pu l'ouvrir à la pression atmosphérique, puis laisser distiller un peu de  $\text{CO}_2$  en retirant légèrement le tube du mélange réfrigérant et en attendant le moment convenable pour fermer à la lampe.

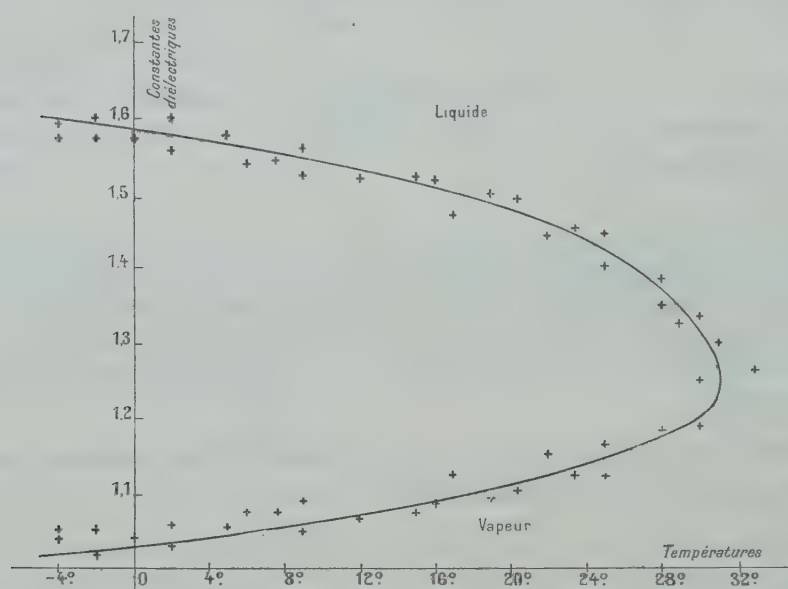
(1) *Wied. Ann.*, t. LVI, 1895, p. 546.

(2) *Zeits. f. phys. Chemie*, t. XXIII, 1897, p. 267.

Le condensateur se trouve placé au voisinage d'une des extrémités du tube et un dispositif très simple permet, en basculant la monture, de baigner de toutes parts les plateaux soit avec le liquide  $\text{CO}_2$ , soit avec la vapeur. De plus, l'agitation qui résulte de cette manœuvre assure l'uniformité de température du fluide sur lequel on opère. Le tube condensateur et sa monture sont placés dans un bain d'huile de vaseline dont on fait varier la température

La longueur d'onde de l'oscillation secondaire utilisée est déterminée par la position d'un pont soudé sur les fils à peu de distance de l'endroit où ils quittent le cercle entourant l'oscillateur.

Pour chaque valeur de la constante diélectrique du corps remplissant le condensateur, il y a un tirage de la coulisse qui met en résonance les deux portions de circuit



situées de part et d'autre du pont. On détermine cette position en cherchant à rendre maximum l'éclat d'un tube à gaz raréfié, placé entre les deux fils à une distance  $\frac{\lambda}{4}$  du pont, position où il y a un ventre de force électrique.

L'appareil a été préalablement étalonné en introduisant dans le tube condensateur du benzol pur, dont la constante diélectrique a été déterminée par Drude, par sa première méthode

J'ai pu, avec cet appareil, déterminer simultanément, en croisant les expériences, les constantes diélectriques de  $\text{CO}_2$  vapeur et de  $\text{CO}_2$  liquide, à la pression de vapeur saturante, pour des températures comprises entre  $-4^\circ$  et  $+30^\circ$ . Pour chaque température, j'ai fait plusieurs séries de 20 mesures alternées et j'ai pris la moyenne des résultats.

Dans les limites de température où les expériences ont été faites, la constante diélectrique est comprise entre 1,00 et 1,60. Pour une température déterminée, les écarts entre les valeurs trouvées dans différentes séries ne dépassent pas 0,05.

Comme on peut le voir sur le graphique ci-contre (températures en abscisses et constantes diélectriques en ordonnées), les deux constantes diélectriques du liquide et de la vapeur se rapprochent l'une de l'autre quand la température s'élève : la variation est plus grande pour le liquide que pour la vapeur et les deux courbes tendent à se raccorder par une tangente verticale à la température de 31°,4. Les valeurs de la constante diélectrique lues sur la courbe sont :

Températures.	Liquide.	Vapeur.
0.....	1,58	1,04
10.....	1,54	1,07
20.....	1,48	1,11
30.....	1,32	1,20
31,4 .....	1,25	1,25

Je poursuis ces recherches en modifiant les conditions expérimentales.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur une balance-laboratoire à compensation électromagnétique destinée à l'étude des systèmes qui dégagent des gaz avec une vitesse sensible.* Note de M. G. URBAIN, présentée par M. A. Haller.

Les balances de précision ordinaires ne permettent pas d'aborder l'étude des substances qui se décomposent avec une vitesse sensible, en dégageant des gaz.

Supposons qu'il s'agisse, par exemple, de l'efflorescence d'un sel. La vitesse avec laquelle un hydrate perd son eau dépend d'une foule de circonstances que troublent les manipulations nécessaires pour les pesées.

Pour une telle étude, il faut disposer d'une balance sensible, permettant de faire des pesées rapides — dans le vide au besoin — et à des températures variées et maintenues constantes. La balance elle-même doit tenir lieu de laboratoire ; et la manœuvre des poids doit pouvoir être faite de l'extérieur, en évitant les tâtonnements.

Au problème ainsi posé, j'ai donné une solution satisfaisante :

1<sup>re</sup> En remplaçant les poids marqués par l'attraction, au moyen d'un solénoïde,



d'une aiguille aimantée, suspendue verticalement à l'une des extrémités du fléau de la balance;

2° En plaçant le plateau, suspendu à l'autre extrémité du fléau, au centre d'un four électrique à résistance, dont la température peut être réglée à volonté et mesurée à chaque instant par un couple sensible;

3° En rendant la cage étanche et assez robuste pour supporter le vide;

4° En introduisant dans la cage de la balance des réactifs capables d'absorber les gaz à mesure qu'ils se produisent.

La balance étant constamment ramenée au zéro, en réglant l'intensité du courant qui traverse le solénoïde, l'aiguille aimantée reste toujours dans la même position vis-à-vis du solénoïde et l'attraction est proportionnelle à l'intensité du courant. L'emploi d'un shunt convenable aux bornes du galvanomètre placé dans le circuit du solénoïde permet même de lire directement, sur l'échelle, le poids de la substance, à chaque instant. Chaque pesée est ainsi extrêmement rapide.

Ce mode de compensation électromagnétique des variations de poids ne peut donner de résultats constants que si le magnétisme de l'aiguille aimantée reste invariable. L'intensité du champ magnétique du solénoïde doit donc être toujours très faible et le courant qui traverse le solénoïde ne doit pas risquer d'échauffer l'aiguille. Ce double résultat est atteint en ne faisant usage que de courants de très faible intensité. Il en résulte qu'on ne peut compenser, de cette manière, que de faibles variations de poids.

Dans ces conditions, la charge de la balance doit être très faible, et la balance très sensible.

Les variations de poids que je mesure sont de l'ordre de quelques milligrammes et la sensibilité de l'appareil de l'ordre du centième de milligramme. La cage de la balance faisant office de chambre de réaction, il importe que les émanations qu'elle renferme ne puissent détériorer les organes de l'appareil et en fausser les résultats.

L'appareil dont je fais actuellement usage a été construit en fils de verre de  $\frac{4}{100}$  de diamètre environ. Le fléau, de forme triangulaire, a environ 8<sup>cm</sup> de longueur. Les trois couteaux, parallèles et dans le même plan, sont constitués par trois fils de platine de  $\frac{2}{100}$  de millimètre de diamètre, et bien tendus.

Quiconque est familiarisé avec le travail du verre peut construire soi-même une balance de ce genre, sensible au  $\frac{1}{100}$  de milligramme, et capable de porter 100 milligrammes et même davantage.

La sensibilité variant avec la charge, l'étalonnage de l'appareil doit être fait à pleine charge, en utilisant des tares convenables.

Le four électrique est constitué par un solénoïde de fil métallique très fin, dont les spires équidistantes sont soutenues par des fils de verre. Ce four qui se met très

vite en équilibre de température est placé dans un vase de Dewar. L'échauffement de cette partie de l'appareil ne modifie pas sensiblement l'étalonnage.

Cet appareil, qui a servi de modèle pour un appareil de quartz que je fais construire, m'a permis d'établir les lois suivant lesquelles les sels hydratés s'effleurissent dans une atmosphère sèche, et d'édifier, avec le concours de M. Ch. Boulanger, une méthode précise et remarquablement rapide pour la détermination des hydrates salins.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Application de l'électromètre à l'étude des réactions chimiques dans les électrolytes.* Note de M. MARCEL BOLL, présentée par M. G. Lippmann.

Les mesures de résistivité, en employant un électromètre comme appareil de zéro, permettent de suivre avec une grande précision, au sein des électrolytes, les réactions chimiques, soit spontanées comme les hydrolyses, soit accélérées par des actions catalytiques, soit enfin produites par un apport extérieur d'énergie (électrolyses, photolyses, etc.).

L'électromètre sert à comparer, par un procédé différentiel, les différences de potentiel efficaces entre les bornes de deux cuves électrolytiques, aussi identiques que possible et traversées par un même courant alternatif : l'une de ces deux cuves a une résistance fixe  $r$ , l'autre une résistance  $x$  qui varie par suite de la réaction chimique; toutes deux, d'abord équilibrées, sont placées côte à côte dans le même thermostat.

Les bornes A et B de la source d'énergie électrique communiquent respectivement avec les deux paires de quadrants de l'électromètre; entre ces mêmes bornes, on dispose en série les deux vases  $x$  et  $r$  et, à la suite, une résistance réglable  $R$  <sup>(1)</sup>. Le fil qui réunit les deux cuves, est relié à l'aiguille de l'électromètre; on ramène l'appareil au zéro, en agissant sur la résistance  $R$ , et l'on a <sup>(2)</sup> :

$$x = R + r.$$

(1) De réactance aussi faible que possible. Dans les mesures relatives, cette réactance n'intervient que comme correction, en général négligeable.

(2) Si l'électromètre est réglé, ce qui n'est pas indispensable, car on peut conduire la mesure comme une double pesée.

L'électromètre que j'utilise est du type Curie, modifié par M. Moulin <sup>(1)</sup>; l'aiguille, en mica argenté, reliée à la cage de l'appareil, est suspendue par un ruban en bronze phosphoreux <sup>(2)</sup>.

Cherchons avec quelle précision l'équilibre de l'aiguille peut être réalisé :

Le déplacement du spot  $d\alpha$  (en millimètres), qui correspond à une variation de  $dx$  ohms, est donné par la formule

$$d\alpha = k U I dx,$$

où  $U$  représente, en volts, la différence de potentiel efficace entre les bornes A et B;  $I$  est le courant efficace en ampères et  $k$  une constante qui, dans mon montage, se trouve égale à 350. Par suite, si l'on dispose d'une source  $U$  de 100 volts, les résistances  $x$  et  $(R + r)$  étant de 500 000 ohms chacune, l'intensité  $I$  ne dépasse pas 0,1 milli-ampère et 1<sup>mm</sup> de l'échelle correspond à une variation  $dx$  d'environ 0,3 ohm.

On est limité, dans la valeur à attribuer au courant  $I$ , par l'élévation de température due à l'effet Joule, et comme  $U$  est égal à  $(R + r + x)I$  ou bien à  $2xI$ , la sensibilité  $\frac{d\alpha}{dx}$  est proportionnelle à  $x$ , c'est-à-dire qu'elle est *d'autant plus grande que la concentration de la solution est plus faible* : c'est précisément dans ces conditions que la réaction chimique se produit avec le plus de netteté.

J'utilise cette méthode à l'étude *quantitative* des réactions photochimiques; de telles recherches ont été entravées, en grande partie, par la petitesse des masses produites sous l'influence des sources de lumière dont nous disposons; les procédés habituels de l'analyse chimique sont inapplicables, car, pour augmenter l'action de la lumière, il y a intérêt à éclairer, sur une grande surface, un volume *très faible* du liquide. J'ai été conduit, dans ce but, à faire construire des cuves à électrodes fixes, de forme allongée, contenant seulement 1<sup>cm<sup>3</sup></sup> de solution; le rayonnement pénètre par la surface libre, qui atteint 5<sup>cm<sup>2</sup></sup>.

Dans les expériences que je poursuis actuellement avec la collaboration de M. Paul Job, j'étudie les transformations, que subissent différents électrolytes. C'est ainsi, par exemple, que la résistance d'une solution dix-milli-normale d'acide chloroplatinique (contenant par suite  $4 \cdot 10^{-5}$  gramme par centimètre cube) diminue de 300 000 ohms, avant de parvenir à l'état d'équilibre. Comme, pour des solutions aussi diluées, les variations de

<sup>(1)</sup> *Le Radium*, t. IV, mars 1907.

<sup>(2)</sup> De 0<sup>mm</sup>,08 sur 0<sup>mm</sup>,045.



conductivité et de concentration sont proportionnelles, il est possible, en appréciant des variations  $dx$  d'environ 1 ohm, de déceler des masses réagissantes, qui sont de l'ordre du dix-millionième de milligramme.

CHIMIE | PHYSIQUE. — *Sur une loi générale de la dissolution.*

Note de M. E. BAUD, présentée par M. A. Haller.

Dans une Communication présentée à l'Académie des Sciences dans la séance du 22 janvier dernier, j'ai montré théoriquement que la température de congélation d'un mélange binaire de corps normaux ou non normaux était donnée par l'équation

$$T_2 = T_1 \frac{1 - \frac{q}{Q}}{1 + K \text{Log } x}$$

en fonction de la température absolue de fusion  $T_1$  du corps qui cristallise, de sa chaleur moléculaire de fusion  $Q$ , de la chaleur de dilution  $q$  et de la concentration moléculaire  $x$ .

Nous avons supposé constantes les chaleurs de fusion et de dilution. Lorsqu'il n'en est pas ainsi, il faut introduire des termes correctifs contenant les chaleurs spécifiques dans les états solide et liquide du corps qui cristallise, ainsi que les chaleurs spécifiques de la solution et des constituants.

J'ai vérifié l'équation ci-dessus pour des mélanges d'acide acétique, corps certainement anormal, avec le benzène et avec le bromure d'éthylène.

Les chaleurs de dilution de ces solutions sont pratiquement indépendantes de la température. La mesure directe de ces quantités manquerait de précision.

Il est préférable de construire la courbe des chaleurs de mélange, de mener la tangente au point correspondant à la concentration considérée et de déterminer graphiquement la chaleur de dilution  $\frac{dQ}{dx}$ .

La concentration moléculaire de la solution a été calculée en prenant pour poids moléculaire de l'acide acétique  $(C^2H^4O^2)^2$  à l'état liquide, à la température ordinaire.

C'est la valeur déduite des mesures de tension superficielle, par Ramsay et Shields et par Kistiakowsky (<sup>1</sup>).

---

(<sup>1</sup>) *Zeits. für Elek.*, t. XII, p. 513.

Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau suivant :

$C^6H^6$ .	$(C^2H^4O^2)^2$ .	$q$ .	$T_1$ .	$T_2$ obs.	$T_2$ calc.	Corps qui cristallise.
<sup>mol</sup> 0,8472	<sup>mol</sup> 0,1528	<sup>cal</sup> 0,015	278,6	269,8	269,7	$C^6H^6$
0,8235	0,1765	0,020	»	268,65	268,6	»
0,7880	0,2120	0,030	»	267,1	267,1	»
0,7500	0,2500	0,047	»	265,4	265,8	»
0,6711 <sup>(1)</sup>	0,3289	0,072	»	261,6	262,0	»
0,6604	0,3396	0,180	289,7	268,6	268,8	$(C^2H^4O^2)^2$
0,5630	0,4370	0,120	»	272,4	272,0	»
0,3190	0,6810	0,030	»	280,6	280,1	»
0,2500	0,7500	0,024	»	282,6	282,5	»
$C^2H^4Br^2$ .	$(C^2H^4O^2)^2$ .					
0,8636	0,1364	0,021	282,7	276,5	276,2	$C^2H^4Br^2$
0,7915	0,2085	0,052	»	274,0	274,4	»
0,7163	0,2837	0,077	»	271,6	271,4	»
0,6670	0,3330	0,100	»	270,0	270,0	»

La précision des mesures thermiques et cryoscopiques ne permettait pas d'espérer une concordance plus complète entre le calcul et l'expérience.

L'équation a donc été vérifiée, aussi bien pour les solutions saturées en benzène que pour les solutions saturées en acide acétique, et cela pour des concentrations variant de  $0^{\text{mol}},1364$  à  $0^{\text{mol}},8636$ .

Elle permettra de résoudre aussi le problème inverse. Étant connue la température de congélation  $T_2$  de la solution, on pourra calculer la concentration moléculaire  $x$  et, par suite, le poids moléculaire de l'un des liquides, si l'on connaît le poids moléculaire de l'autre.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Du rôle des électrons interatomiques dans la catalyse.*

Note <sup>(2)</sup> de M. **PIERRE ACHALME**, présentée par M. Moureu.

L'importance croissante du rôle des actions catalytiques dans la chimie minérale, organique ou surtout biologique, attire de plus en plus l'attention sur le mécanisme de ces phénomènes.

La différence la plus nette qu'on peut relever entre les actions cataly-

<sup>(1)</sup> Ce mélange a été maintenu en surfusion et l'on a déterminé par tâtonnement le point de cristallisation du benzène par addition d'un cristal de ce corps.

<sup>(2)</sup> Présentée dans la séance du 29 janvier 1912.

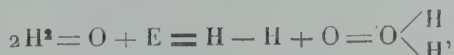
tiques et les actions chimiques ordinaires, consiste en ce que l'un des corps ayant participé à la réaction ou exercé une influence sur elle, se retrouve intact, au moins en apparence, une fois la réaction terminée. C'est le catalyseur, auquel on attribuait avec Berzélius une force spéciale, la force catalytique, et qui, maintenant, est considéré, principalement depuis les travaux d'Ostwald, comme influençant surtout la vitesse de réaction. Mais le mécanisme de cette influence reste aussi mystérieux que par le passé et le problème semble simplement déplacé.

Les réactions intermédiaires ne donnent qu'une explication souvent incomplète et constituent une hypothèse qui ne semble pas susceptible de généralisation.

Tout s'éclaire, au contraire, si l'on admet que les molécules sont formées d'atomes liés entre eux par des électrons négatifs extérieurs à l'atome, que ces électrons interatomiques sont en nombre défini, et qu'on ne peut trouver dans le second membre d'une équation de réaction que le nombre de liaisons interatomiques existant dans le premier, sauf le cas où un agent extérieur au système réagissant intervient pour modifier le nombre. Il suffit donc, pour qu'un corps agisse comme catalyseur, qu'il soit susceptible de fournir des électrons au système ou de lui en enlever, pourvu que ces deux actions opposées soient séparées dans l'espace ou dans le temps.

L'étude des rayons cathodiques, de l'effluve, du rayonnement du radium, rend vraisemblable cette explication, qui a aussi l'avantage de se rapprocher des idées théoriques de J.-J. Thomson, Ramsay, Stark. Ces auteurs toutefois attribuent les liaisons à des électrons intra-atomiques.

1° *Cas d'addition d'électrons au système en réaction.* — Alors que les rayons  $\alpha$  de l'émanation radique décomposent l'eau suivant la formule électrolytique  $2H^2 = O = 2H - H + O = O$ , où le nombre des liaisons ne change pas, la décomposition de l'eau sous l'influence des électrons négatifs — rayons cathodiques (Bose), aigrette négative (Kernbaum), rayons  $\beta$  du radium (Debierne et Kernbaum) — s'effectue, comme l'a montré Kernbaum, suivant un mode anormal ne comportant pas le dégagement de l'oxygène, mais bien la formation d'eau oxygénée. Si l'on admet pour cette dernière la constitution probable  $O = O \begin{smallmatrix} H \\ \diagup \\ H \end{smallmatrix}$  (Ramsay) ou  $\begin{smallmatrix} O - H \\ ||| \\ O - H \end{smallmatrix}$  (Bruhl), on voit que le nombre de liaisons est augmenté, probablement par la fixation dans la molécule, de l'électron, cause de la réaction. On a alors pour la formule de Ramsay

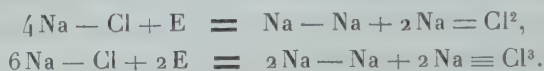


ou pour celle de Bruhl





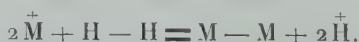
Du reste, on ne peut expliquer sans une augmentation du nombre d'électrons entraînant un changement de valence des atomes en présence, certains effets chimiques résultant de l'action des électrons négatifs (rayons cathodiques, rayons  $\beta$ ). Citons comme telle la décomposition des chlorures alcalins en métal et en sous-chlorure, étudiée par Elster et Geitel, et qui nécessite une augmentation de valence du métal alcalin. On a ainsi



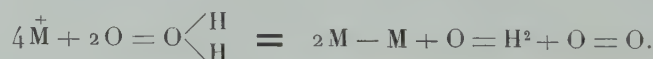
Il en est de même probablement de la formation d'états allotropiques par une augmentation des électrons interatomiques formant la molécule. On peut prendre comme exemple la transformation allotropique du potassium en un métal très photo-électrique, indiquée récemment par Elster et Geitel, la transformation du phosphore blanc en phosphore rouge, la production d'un état allotropique de l'azote (J. Thomson et Threlfall, Strutt), etc.

2° *Cas de soustraction d'électrons au système réagissant.* — Cette augmentation du nombre des électrons fait place dans certaines réactions à une soustraction qui peut être définitive ou temporaire. Cette disparition temporaire des électrons a néanmoins pour résultat un remaniement de la distribution des électrons liaisons entre ces atomes et la formation de molécules nouvelles.

On sait que le platine est susceptible de perdre facilement des électrons. Il devient donc positif et cherche à prendre des électrons autour de lui. S'il est plongé dans un gaz, le métal s'efforcera de soustraire aux molécules gazeuses les électrons qui lient leurs atomes et contractera avec les molécules appliquées contre la surface une liaison temporaire correspondant à l'occlusion ou adsorption des gaz. Si ces électrons sont arrachés et retenus par le métal, il en résultera une désagrégation de la molécule gazeuse. Les atomes recouvreront leur liberté mais posséderont une charge électrique positive qui a pu être directement constatée (Reboul); on peut expliquer ainsi l'hydrogénation ou l'oxygénation sous l'influence du platine, du palladium, du nickel, etc. :



L'action des métaux ou des corps poreux sur l'eau oxygénée s'explique aussi simplement par une soustraction d'électrons :



Cette théorie donne ainsi une explication facile des actions de contact. Les atomes du catalyseur peuvent rester en dehors de la réaction, mais ses électrons y prennent une part active. On sait, en effet, la facilité avec laquelle les corps solides perdent ou échangent des électrons sous l'influence de la lumière, de la chaleur, etc. (effets photoélectriques, thermoélectriques).

3° *Cas de simple échange d'électrons.* — Le plus grand nombre de réactions catalytiques est dû à une simple perturbation dans la répartition des électrons, perturbation causée par l'addition ou la soustraction temporaire d'électrons liaisons au système réagissant.

L'hydrolyse des sucres par les acides ou les diastases est un bon exemple de cette classe de réactions sur laquelle nous nous proposons de revenir plus longuement dans un travail ultérieur.

En résumé, si l'on admet notre hypothèse, les actions catalytiques seraient des réactions dans lesquelles les électrons interatomiques ont subi soit une augmentation, soit une diminution de nombre, soit enfin une simple rupture d'équilibre ayant amené un remaniement de la distribution des atomes dans les molécules. Il y aurait donc lieu de compléter la chimie ionique ordinaire par la chimie électronique qui serait susceptible de donner une interprétation simple et concrète du mécanisme encore inexpliqué des phénomènes catalytiques.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation et les propriétés d'un oxybromure d'argent.* Note (1) de M. A. SEYEWETZ, présentée par M. A. Haller.

En faisant réagir à froid une solution aqueuse de quinone en présence de bromure de potassium sur de l'argent à l'état très divisé, j'ai pu obtenir une nouvelle combinaison haloïde argentique dont la composition répond à celle d'un oxybromure (2).

J'obtiens ce nouveau composé en traitant à froid de l'argent très divisé (obtenu, par exemple, par l'action du formol sur le nitrate d'argent ammoniacal) par une solution saturée de benzoquinone (solution à 5 pour 1000) additionnée d'un excès de bromure de potassium (environ 5 fois le poids de quinone). La réaction est assez rapide, l'argent brunit, se divise de plus en plus et l'odeur piquante de la quinone disparaît peu à peu.

Lorsque cette odeur a complètement disparu, on décante la solution brune qui surnage et on la remplace par une nouvelle solution de quinone et de bromure de potassium de même teneur que la première. On décante ce mélange et on le renouvelle tant que l'odeur de quinone disparaît. Quand cette odeur persiste la réaction est terminée.

---

(1) Présentée dans la séance du 29 janvier 1912.

(2) J'ai constaté que la quinone est sans action sur le bromure d'argent seul ou additionné de bromure de potassium.

On lave alors par décantation le précipité très fin de couleur brun rougeâtre qui s'est ainsi formé jusqu'à ce que l'eau de lavage soit complètement incolore, puis on essore ce précipité et on le sèche.

Malgré une action prolongée et renouvelée de la quinone ce composé renferme toujours une certaine quantité d'argent non transformé. En outre, il contient une petite quantité d'une substance en aiguilles brunes insolubles dans l'eau qui provient de l'action sur la quinone de l'eau et de l'alcali formés dans la décomposition du bromure de potassium par la quinone.

*Purification.* — Je purifie cette substance par cristallisation dans une solution bouillante d'ammoniaque à 21° qui dissout seulement l'oxybromure. Par filtration, on sépare l'argent non transformé, mais dans cette première purification, la solution ammoniacale entraîne toujours une petite quantité d'argent à l'état colloïdal qui passe à travers le filtre et rend la solution dichroïque (brunâtre par transparence, verdâtre par réflexion) Par refroidissement de cette solution ammoniacale bouillante ainsi que par évaporation lente, il se dépose des paillettes cristallines très brillantes, incolores, transparentes, douées d'un éclat métallique rappelant celui de l'iode. On purifie plus complètement le produit par une deuxième cristallisation dans l'ammoniaque bouillante. L'ammoniaque est alors colorée en brun clair mais sans dichroïsme. Les lamelles qui se déposent formées à l'abri de la lumière sont incolores et donnent une solution ammoniacale incolore.

*Analyse.* — L'analyse qualitative de ces cristaux montre qu'ils renferment de l'argent, du brome et de l'oxygène.

L'analyse quantitative conduit aux résultats suivants (1) :

	Trouvé.			Calculé pour l'oxybromure.	
Argent pour 100...	56,5	56,6	56,7	57,47	56,75
Brome pour 100...	42,07	42,01	42,15	42,52	42,04
Oxygène pour 100..	1,25	1,25	1,2	»	1,2

Ces analyses portant sur des produits provenant d'opérations différentes montrent que ce composé est parfaitement défini et peut être considéré comme un oxybromure d'argent répondant à la formule  $\text{Ag}^5\text{Br}^7$ ,  $\text{Ag}^2\text{O}$ .

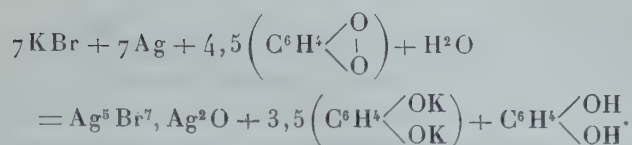
La réaction qui lui donne naissance peut être représentée par l'équation

---

(1) L'argent a été dosé par réduction en rouge dans un courant d'hydrogène et le brome par précipitation à l'état de bromure d'argent après avoir réduit l'oxybromure par le zinc et l'acide sulfurique. Enfin l'oxygène a été déduit de la perte de poids par calcination au rouge.



suivante :



*Propriétés.* — L'oxybromure brut est une poudre amorphe brun rougeâtre. Cristallisé dans l'ammoniaque il forme des paillettes transparentes incolores à reflets métalliques ressemblant à de l'iode qui se colorent en brun clair à la lumière.

Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'ammoniaque à froid, plus soluble à l'ébullition (solubilité environ 1 pour 100). Sa solubilité dans l'ammoniaque est moins grande que celle du bromure d'argent. Il est soluble dans l'hyposulfite de soude et insoluble dans l'acide nitrique.

Il se réduit sans fondre à chaud dans un courant d'hydrogène en donnant de l'argent métallique divisé, tandis que si l'on traite le bromure d'argent dans les mêmes conditions, il fond pendant la réduction et l'argent réduit s'agglomère.

Par calcination au rouge, l'oxybromure donne du bromure d'argent. Le chlore le transforme au rouge sombre en chlorure d'argent.

L'iodure de potassium en excès donne naissance à un produit amorphe de couleur plus claire que l'oxybromure dont l'analyse conduit à une composition identique à celle de l'oxybromure, l'iode remplaçant le brome.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'amalgame de cuivre.* Note de MM. A. GUNTZ et DE GREIFT, présentée par M. A. Haller.

L'on sait depuis longtemps que le cuivre se combine au mercure, mais l'amalgame obtenu a été fort peu étudié, quoique sa propriété de se ramollir par la chaleur et de durcir ensuite ait été utilisée dans la combinaison connue sous le nom d'*amalgame des postes*.

Nous avons préparé ce composé à froid par électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre avec cathode de mercure. Après élimination de l'excès de mercure par compression dans une peau de chamois, on a étudié systématiquement l'action de la pression.

L'expérience montre qu'en comprimant à froid cet amalgame à des pressions croissantes variant de 5<sup>kg</sup> par centimètre carré à 6250<sup>kg</sup>, sa composition varie de 14 pour 100

de cuivre (correspondant à l'amalgame  $\text{Hg}^3\text{Cu}^2$  souillé par un peu de mercure) à 24,10 pour 100 de Cu, ce qui correspond à la formule du composé  $\text{HgCu}$ .

Si au lieu de partir d'un amalgame préparé par électrolyse, on répète les mêmes compressions sur le produit venant d'être obtenu par ébullition de  $\text{Cu} + \text{Hg}$ , on constate que la teneur en cuivre du composé varie de 45 à 97 pour 100 de cuivre. Ce résultat ne peut provenir que de la différence du mode de préparation de ces deux produits, l'un ayant été préparé à chaud, l'autre à froid. Chauffons l'amalgame  $\text{HgCu}$  préparé à froid à des températures croissantes; à  $135^\circ$ , il fond nettement: le liquide obtenu refroidi, puis pressé à la main dans la peau de chamois, laisse un amalgame solide à 44 pour 100 de cuivre; comprimé à  $6250\text{kg}$ , il perd au contraire tout son mercure en laissant du cuivre presque pur: 97 pour 100.

Comment pouvons-nous expliquer ces résultats si dissemblables?

Nous avons fait l'hypothèse suivante:

Lorsqu'on sature à froid de cuivre le mercure, on obtient un amalgame de formule  $\text{HgCu}$  qui reste dissous dans l'excès de dissolvant dont on peut se débarrasser par compression.

Si l'on opère à chaud, à  $135^\circ$  au moins, l'amalgame est décomposé en ses éléments  $\text{Hg} + \text{Cu}$ , et le cuivre reste dissous dans le mercure sans s'y combiner sensiblement, ce qui explique que, par compression énergique, il reste du cuivre à peu près pur. Cette dissolution de cuivre dans le mercure se transforme lentement (2 à 3 jours) en une dissolution de la combinaison  $\text{HgCu}$ , comme on peut le montrer par l'étude de sa compression dans la peau de chamois.

La mesure des densités vient à l'appui de notre hypothèse: nous avons trouvé en effet qu'un amalgame préparé à froid et contenant 14,5 pour 100 de Cu et 85,5 pour 100 de Hg avait pour densité 13,22; la règle des mélanges indiquant une densité de 12,63, nous pouvons en conclure qu'il y a eu combinaison-faite avec contraction. Si l'on prend la densité du même alliage chauffé à  $135^\circ$ , puis refroidi, on trouve 12,63, c'est-à-dire le nombre théorique exigé par le simple mélange de  $\text{Cu} + \text{Hg}$ . Nous avons constaté également que cette densité diminue avec le temps, montrant la recombinaison progressive des éléments séparés par la chaleur.

Ces expériences prouvent que lorsqu'on dissout du cuivre dans le mercure, l'état final varie avec le mode de préparation. La dissolution obtenue par chauffage de l'amalgame (cuivre dissous) est instable, et passe en trois jours environ à la modification stable (amalgame dissous).

Pour d'autres métaux au contraire, comme nous le montrerons pour le cadmium, il peut exister en dissolution d'une manière stable, séparément ou simultanément, au moins les deux amalgames  $\text{CdHg}^3$  et  $\text{Cd}^2\text{Hg}^5$ , fait qui présente une certaine importance à cause de l'emploi de l'amalgame de cadmium dans l'élément Weston.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Méthode de préparation des alcools aromatiques.*

Note (1) de M. G. VAVON, présentée par M. A. Haller.

Pour transformer les aldéhydes aromatiques en alcools, on s'adresse, en général, soit à la méthode de Cannizzaro, soit à l'hydrogénation par l'amalgame de sodium. Dans le premier procédé, le rendement ne saurait dépasser 50 pour 100 et encore reste-t-il souvent bien inférieur à cette limite. L'emploi de l'amalgame de sodium est long et donne à côté de l'alcool cherché d'abondants produits de condensation. Enfin, la réduction par le nickel divisé ne saurait être employée, car elle dépasse le but et conduit au carbure.

*L'hydrogénation à froid en présence de noir de platine comme catalyseur permet de transformer les aldéhydes aromatiques en alcools avec des rendements souvent quantitatifs et, en tout cas, toujours excellents.*

Les expériences ont porté sur les aldéhydes benzoïque, anisique, salicylique, méthyl- et benzoylsalicylique, la vanilline et ses dérivés méthyl-éthyl-acétyl et benzoylvanilline, sur le pipéronal et sur l'aldéhyde cinnamique.

*Mode opératoire.* — On dissout l'aldéhyde dans 2 ou 3 fois son poids d'un solvant approprié : éther, acétate d'éthyle, alcool méthylique ou éthylique, etc. On ajoute au mélange quelques grammes de noir de platine obtenu par la réduction du chlorure de platine par le formol en milieu alcalin (2). On agite le tout en présence d'hydrogène maintenu à une pression voisine de 1<sup>atm</sup>. La réduction a lieu à froid et se fait assez rapidement : en employant une dizaine de grammes de platine, il suffit de quelques heures pour hydrogéner complètement 1 molécule-gramme d'aldéhyde.

*Aldéhyde benzoïque*  $C^6H^5CHO$ . — L'aldéhyde benzoïque a été réduite en présence d'alcool; 106<sup>g</sup> d'aldéhyde ont donné à la distillation dans le vide 95<sup>g</sup>, passant à 95°-96° sous 12<sup>mm</sup>. Les constantes physiques de ce corps,  $n_D^{17} = 1,5408$  et  $d_{17}^{17} = 1,049$ , sont celles de l'alcool benzylique.

*Aldéhyde salicylique*  $C^6H^4 \begin{matrix} \text{CHO (1)} \\ \text{OH (2)} \end{matrix}$ . — La réduction a été faite dans l'alcool méthylique et l'alcool éthylique. L'opération terminée, il suffit de filtrer, chasser le solvant et laver par un peu de benzine pour obtenir un corps fondant à 86°-87°, point de fusion de la saligénine.

(1) Présentée dans la séance du 29 janvier 1912.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 4<sup>e</sup> série, t. IX, 1911, p. 255.



*Aldéhyde méthylsalicylique*  $C^6H^4 \begin{cases} OCH^3 (2) \\ CHO (1) \end{cases}$ . — Si, dans l'aldéhyde salicylique,

on bloque la fonction phénol par le groupement méthyl, l'hydrogénation a encore lieu et le produit obtenu distille complètement entre  $125^{\circ}$ - $127^{\circ}$  sous  $13^{mm}$  et à  $248^{\circ}$ - $250^{\circ}$  sous la pression normale  $n_D^{17} = 1,5492$ ,  $d_{17}^{17} = 1,128$ . On a ainsi la méthylsaligénine.

*Aldéhyde benzoylsalicylique*  $C^6H^4 \begin{cases} CHO (1) \\ OCO-C^6H^5 (2) \end{cases}$ . — Cette aldéhyde, obtenue

par l'action du chlorure de benzoyle sur l'aldéhyde salicylique en présence de soude, se réduit aisément en solution dans l'acétate d'éthyle. En chassant le solvant, on obtient l'alcool qui, par cristallisation dans un mélange de benzine et de pétrole, se présente sous forme de fines aiguilles soyeuses fondant à  $66^{\circ}$ .

*Aldéhyde anisique*  $C^6H^4 \begin{cases} OCH^3 (4) \\ CHO (1) \end{cases}$ . — La réduction a été effectuée dans l'éther,

l'acétate d'éthyle, l'alcool éthylique et l'alcool méthylique. Dans tous les cas, j'ai obtenu, avec un rendement de 90 pour 100, l'alcool anisique qui distille à  $134^{\circ}$ - $135^{\circ}$  sous  $12^{mm}$  et fond à  $25^{\circ}$ .

*Vanilline*  $C^6H^3 \begin{cases} CHO (1) \\ OCH^3 (3) \\ OH (4) \end{cases}$ . — La réduction est beaucoup plus rapide dans l'alcool

que dans l'éther. Par évaporation du solvant, on obtient de magnifiques cristaux d'alcool vanillique fondant à  $115^{\circ}$ .

*Méthylvanilline*  $C^6H^3 \begin{cases} CHO (1) \\ OCH^3 (3) \\ OCH^3 (4) \end{cases}$ . — L'hydrogénation qui n'a pas lieu dans l'éther

est au contraire très rapide dans l'alcool méthylique. Le corps obtenu distille à  $172^{\circ}$  sous  $12^{mm}$ ;  $n_D^{17} = 1,5550$ ;  $d_{17}^{17} = 1,179$ . L'acétate et le benzoate de cet alcool sont des liquides épais bouillant respectivement à  $170^{\circ}$  et  $232^{\circ}$ - $234^{\circ}$  sous  $12^{mm}$ .

*Éthylvanilline*  $C^6H^3 \begin{cases} CHO (1) \\ OCH^3 (3) \\ OC^2H^5 (4) \end{cases}$ . — La réduction a été faite dans l'acétate d'éthyle.

Le solvant chassé, on a un solide qui, par cristallisation dans l'alcool, donne de longues et fines aiguilles fondant à  $56^{\circ}$ - $57^{\circ}$ . L'acétate de cet alcool bout à  $170^{\circ}$ - $172^{\circ}$  sous  $13^{mm}$  et fond à  $22^{\circ}$ - $23^{\circ}$ ; son benzoate fond à  $49^{\circ}$ .

*Acétylvanilline*  $C^6H^3 \begin{cases} CHO (1) \\ OCH^3 (3) \\ OCO-CH^3 (4) \end{cases}$ . — Par hydrogénation dans l'éther, l'acé-

tylvanilline se transforme en alcool qui bout à  $194^{\circ}$ - $196^{\circ}$  sous  $13^{mm}$  et fond à  $51^{\circ}$ .

*Benzoylvanilline*  $C^6H^3 \begin{cases} CHO (1) \\ OCH^3 (3) \\ OCO-C^6H^5 (4) \end{cases}$ . — La benzoylvanilline, par réduction

dans l'alcool ou l'éther, donne l'alcool correspondant qui se présente en beaux cristaux fondant à 99°.

*Pipéronal*  $C^6H^3 \begin{array}{c} \diagup CHO \\ -O- \\ \diagdown O \end{array} CH^2$ . — Le pipéronal se réduit aussi aisément que la vanilline

et ses dérivés; on obtient ainsi l'alcool pipéronylique fondant à 54°. Son acétate est un liquide épais distillant à 153°-154° sous 14<sup>mm</sup>, et son benzoate un solide fondant à 66°.

*Aldéhyde cinnamique*  $C^6H^5 - CH = CH - CHO$ . — La réduction de l'aldéhyde cinnamique est beaucoup plus lente que celle des corps précédents pour lesquelles la fonction aldéhyde se trouve dans le noyau. La double liaison s'hydrogène de sorte qu'on obtient avec un rendement de 85 pour 100 de l'alcool phénylpropylique. Cet alcool bout à 120°-121° sous 13<sup>mm</sup>;  $n_D^{17} = 1,5283$ ;  $d_{17}^{17} = 1,007$ .

En résumé on voit, par les exemples variés qui précèdent, que l'hydrogénation des aldéhydes à l'aide du noir de platine constitue une méthode vraiment générale de préparation des alcools aromatiques. Cette méthode est d'ailleurs d'un emploi commode et rapide, le même noir de platine pouvant servir à un grand nombre d'opérations successives; enfin les corps obtenus sont très purs de premier jet, les rendements excellents. Je poursuis l'étude de cette méthode.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques nouveaux dérivés  $\alpha$ -indéniques.*

Note (1) de MM. V. GRIGNARD et CH. COURTOT, présentée par M. A. Haller.

En partant du dérivé  $\alpha$ -bromomagnésien de l'indène dont nous avons signalé récemment la découverte ainsi que quelques propriétés (2), nous nous sommes proposé de préparer le dérivé  $\alpha$ -halogéné dont la constitution permet de prévoir d'intéressantes aptitudes réactionnelles. C'est cette recherche qui nous a conduit aux nouveaux corps qui font l'objet de cette Note.

La méthode de Bodroux (3), c'est-à-dire l'action d'un halogène sur le magnésien, n'a pas permis d'arriver au but, car on se heurte ici à des difficultés particulières.

L'action du chlore, que n'a pas examinée l'auteur, est complexe lorsqu'il s'agit d'un bromomagnésien, car le chlore, même dans ce milieu anhydre,

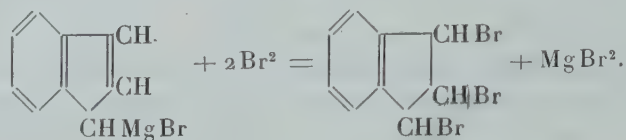
(1) Présentée dans la séance du 29 janvier 1912.

(2) *Comptes rendus*, t. 152, 1911, p. 272.

(3) *Comptes rendus*, t. 133, 1902, p. 1347.

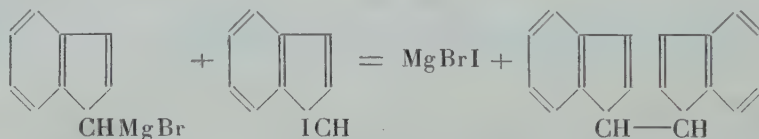
déplace le brome et conduit à un mélange de produits chlorés et bromés auxquels nous ne nous arrêterons pas pour l'instant.

*Tribromindane.* — [Le brome, introduit goutte à goutte dans une solution de notre magnésien, réagit d'abord sur la double liaison indénique, de sorte qu'il n'est guère possible d'isoler, à l'état pur, que le produit de réaction totale, le *tribromindane*  $\alpha\beta\gamma$  :



Celui-ci se présente, après cristallisation dans l'alcool bouillant, sous forme de petits bâtonnets incolores fusibles à 133°-134°. Mais il reste une portion huileuse assez importante dont la portion inférieure (127°-134° sous 13<sup>mm</sup>) paraît contenir un peu d' $\alpha$ -bromindène, tandis que la portion supérieure contient, sans doute, le tribromindane précédent mélangé à un stéréoisomère.

*Diindényle.* — L'iode en solution toluénique réagit facilement sur le magnésien, mais quel que soit le mode opératoire, on obtient uniquement (82 pour 100) un hydrocarbure qui doit être l' $\alpha\alpha$ -diindényle, dont la formation s'explique aisément par la grande aptitude réactionnelle de l' $\alpha$ -iodindène cherché. Celui-ci, aussitôt que formé, réagit immédiatement sur le magnésien encore libre, comme l'indique l'équation suivante :



Les propriétés de l' $\alpha$ -bromindène dont nous parlerons tout à l'heure confirment d'ailleurs cette manière de voir.

L' $\alpha\alpha$ -diindényle constitue des cristaux incolores, facilement solubles dans l'éther, peu solubles dans la ligroïne légère et fusibles à 99°-100°. Soumis à l'action du brome, en solution chloroformique, à 0°, il donne deux tétrabromures : l'un insoluble dans le chloroforme, fond en se décomposant à 222°-224° sur le bloc Maquenne ; l'autre, soluble dans le même solvant, cristallise dans l'alcool additionné d'un peu de benzine, en petits prismes fusibles à 138°-139°.

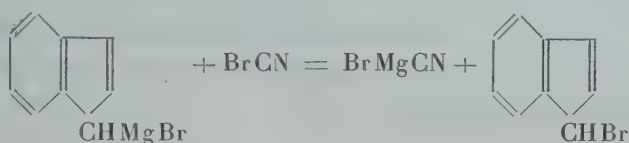
Les essais précédents ne conduisant pas au but, nous avons songé à utiliser la réaction des halogénures de cyanogène sur les magnésiens, découverte récemment par l'un de nous<sup>(1)</sup>. On sait que l'iodure et le bromure de

(1) *Comptes rendus*, t. 152, 1911, p. 388.



cyanogène donnent à peu près exclusivement le dérivé halogéné correspondant; mais, comme le premier réactif paraissait devoir nous conduire encore, au moins partiellement, ainsi que l'iode, au diindényle, nous nous sommes bornés, pour l'instant, à l'étude du second.

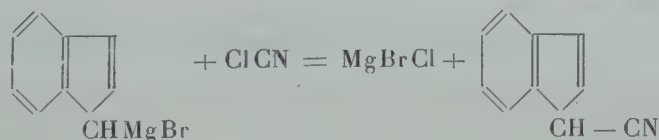
*α-Bromindène.* — En faisant tomber l'*α*-bromindène-magnésium dans une solution étherée de bromure de cyanogène, à 0°, nous avons obtenu, après traitement, un liquide jaunâtre, bouillant nettement à 126° sous 22<sup>mm</sup> et auquel il convient d'assigner la constitution de l'*α*-bromindène



Il fixe, en effet, avec facilité, deux atomes de brome pour donner le tri-bromindane décrit plus haut.

Cet intéressant bromure doit présenter des aptitudes réactionnelles analogues à celles du bromure d'allyle, mais, sans doute, avec plus d'intensité. Nous avons reconnu, en effet, qu'il réagit sur les cétones en présence du zinc et directement, à froid, sur certains magnésiens. Nous nous réservons, d'ailleurs, d'en poursuivre l'étude.

*Nitrile α-indénique.* — Quant au chlorure de cyanogène, il réagit en sens inverse du bromure, comme dans les cas déjà étudiés et donne le *nitrile α-indénique*



Ce nitrile est un liquide bouillant à 140°-142°, sous 14<sup>mm</sup>. Nous n'avons pu le saponifier sans résinification qu'en le transformant, suivant la méthode de Pinner, en chlorhydrate d'éther imidé, puis en indène *α*-carbonate d'éthyle, bouillant à 140° sous 8<sup>mm</sup> (1), dont la saponification nous a donné l'acide *α*-indène carboniqué, fusible à 160°, identique à celui dont nous avons réalisé la première synthèse.

Bien entendu, les formules que nous avons adoptées dans ce Mémoire et

(1) Weissgerber indique 164°, sous 24<sup>mm</sup>, pour cet éther préparé par éthérification directe de l'acide (*Berichte der d. ch. Ges.*, 1911, p. 1442).

dans le précédent pour représenter nos composés  $\alpha$ -indéniques ne préjugent rien sur la tautomérie possible de ces corps, suivant la théorie de Thiele que nous utiliserons, s'il est nécessaire, pour expliquer les faits que nous pourrions avoir l'occasion d'observer au cours de ces recherches.

Signalons, en terminant, que le dérivé sodé de l'indène donne, comme on devait s'y attendre, des réactions analogues, aux précédentes, mais les rendements sont très notablement inférieurs.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réduction des amides et des éthers-sels de la série grasse par les métaux-ammoniums*. Note de M. E. CHABLAY, présentée par M. A. Haller.

En étudiant l'action des métaux-ammoniums sur les éthers-sels, on pouvait s'attendre à obtenir l'une des réactions suivantes :

1° La condensation classique fournissant les éthers-sels des acides  $\beta$ -cétoniques, dont la réaction type bien connue est celle qui donne naissance à l'éther acétylacétique, le métal alcalin de l'ammonium entrant seul en réaction ;

2° La formation des composés du type  $R-CO-CH.OH-R$ , que MM. Bouveault et Locquin <sup>(1)</sup> ont appelé des *acyloïnes*. Ces corps résultent, comme on le sait, de l'action du sodium à froid, sur un éther-sel, en présence d'un dissolvant : éther ou benzène anhydres. On pouvait, en effet, supposer que  $AzH^3$  liquide, qui est un excellent dissolvant pour certains éthers-sels, jouerait le même rôle que le benzène ou l'oxyde d'éthyle, et qu'ensuite la molécule de sodammonium, facilement dissociable, agirait par son sodium ;

3° La formation de carbures d'hydrogène et des amines primaires correspondantes



en admettant que les éthers-sels des acides organiques se comporteraient comme les éthers chlorhydriques, bromhydriques et iodhydriques.

En fait, sauf pour les éthers acétiques qui rentrent dans le premier cas envisagé, aucune de ces réactions ne se produit. Dans l'action du sodammonium ou du potassammonium sur un éther-sel, on obtient l'amide et l'alcool correspondants à l'acide employé. La molécule de sodammonium n'agit ni comme le sodium seul, ni comme l'ammoniaque seul, mais bien en vertu de propriétés spéciales particulières à sa molécule, comme je le

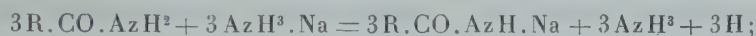
---

<sup>(1)</sup> BOUVEAULT et LOCQUIN, *Bull. Soc. chim.*, 1906.

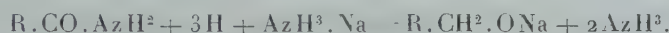
montreraï plus loin. Les amides pouvant dans certains cas réagir sur les métaux-ammoniums, je commencerai tout d'abord par l'étude de ces réactions.

*Amides.* — Les premiers termes : acétamide, propionamide, butyramide, isovaléramide, très solubles dans  $\text{AzH}^3$  liquide, décolorent immédiatement à  $-50^\circ$  la solution de sodammonium. En même temps un précipité blanc prend naissance et la réaction s'effectue sans dégagement gazeux. Le produit blanc traité par l'eau régénère l'amide et l'alcool correspondant à cet amide : il est constitué par un mélange d'amide monosodé et d'alcool sodé. Cette réaction s'explique par le mécanisme suivant :

1° Formation d'amide sodé avec mise en liberté d'hydrogène



2° Réduction par cet hydrogène d'une nouvelle molécule d'amide à l'état d'alcool que  $\text{AzH}^3.\text{Na}$  transforme en dérivé sodé



La butyramide et l'isovaléramide, choisies à dessein parce que les alcools correspondants sont peu solubles dans l'eau, fournissent ainsi le butanol et l'alcool amylique inactif. La capronamide, la caprylamide et les homologues supérieurs peu solubles dans l'ammoniac ne réagissent que très lentement.

*Éthers-sels.* — La décoloration de  $\text{AzH}^3.\text{Na}$  par un éther-sel se fait aussi très rapidement à  $-50^\circ$ , sans dégagement gazeux, avec formation d'amide sodé et d'alcool sodé, ou simplement d'amide et d'alcool sodé qu'il suffit de traiter par l'eau pour régénérer l'alcool. Au contact de  $\text{AzH}^3.\text{Na}$  l'éther-sel a d'abord fourni la réaction suivante :



puis l'hydrogène ainsi formé réagit sur une nouvelle molécule d'éther-sel pour la ramener à l'état d'alcool,



Le butyrate de méthyle, l'isovalérianate de méthyle, le caproate et le caprylate d'éthyle fournissent ainsi la butyramide, l'isovaléramide, la capronamide, la caprylamide en même temps que les alcools butylique, amylique, hexylique et octylique.



Cette formation d'amide produite par l'action de  $\text{AzH}^3 \cdot \text{Na}$ , dissous dans un grand excès de  $\text{AzH}^3$  liquide, sur un éther-sel peut paraître au premier abord toute naturelle à cause de la réaction bien connue



Néanmoins dans les conditions de mes expériences ( $-50^\circ$ ) cette réaction est incapable de se produire; je l'ai vérifié en dissolvant du butyrate de méthyle, de l'isovalérianate de méthyle et du caproate d'éthyle dans un grand excès de  $\text{AzH}^3$  liquide et laissant en contact une journée, c'est-à-dire un temps beaucoup plus long que ne dure une expérience avec  $\text{AzH}^3 \cdot \text{Na}$ . Dans ces trois cas il ne s'est formé ni butyramide, ni isovaléramide, ni capronamide.

Il est donc bien évident que c'est la molécule de sodammonium  $\text{AzH}^3 \cdot \text{Na}$  qui donne lieu à la formation d'amide



probablement à cause de la grande chaleur de formation de l'alcoolate alcalin  $\text{R}' \cdot \text{ONa}$  qui rend la réaction très exothermique.

Les éthers acétiques sont également réduits comme leurs homologues supérieurs, mais dans des proportions beaucoup plus faibles, la réaction dominante étant celle qui fournit des éthers acétylacétiques.

CHIMIE AGRICOLE. — *Influence comparée de l'eau et de la vinasse sur la composition des pulpes de sucrerie et de distillerie.* Note de M. **LOUIS AMMANN**, présentée par M. A. Müntz.

De toutes les matières qui entrent dans l'alimentation du bétail, l'une des plus employées par le cultivateur est certainement la pulpe de betteraves.

Cette pulpe provient de deux sources; elle représente le résidu rendu à l'agriculture par deux industries différentes: la Sucrerie et la Distillerie.

La Sucrerie est une industrie véritable, travaillant dans de grandes usines, bien montées, bien approvisionnées en eau; la Sucrerie cherche à pousser son travail le plus rapidement possible, et la pulpe qui reste, une fois le sucre extrait, n'a pas de valeur pour le fabricant de sucre lui-même, puisque celui-ci rend à l'agriculteur la pulpe épuisée.

La Distillerie de betteraves est, au contraire, le type de l'industrie agricole; elle

peut se réduire aux proportions les plus modestes, pour permettre à l'agriculteur de travailler dans sa ferme les produits de sa propre récolte; le matériel sera donc aussi réduit et aussi simple que possible, même si la rapidité du travail doit en souffrir un peu; un puits fournira l'eau nécessaire; enfin, la pulpe est aux yeux de bien des distillateurs agricoles le produit principal de leur fabrication, et ils ne font, pour ainsi dire, de l'alcool que pour avoir de la pulpe.

Ces considérations expliquent les différences fondamentales que l'on remarque dès que l'on compare ces deux industries :

La Sucrerie travaillera toujours au moyen de la batterie de diffusion et épuisera les cossettes au moyen d'eau pure; la distillerie agricole se servira d'une batterie de macérateurs et, pour économiser l'eau, épuisera les cossettes au moyen de vinasse, c'est-à-dire au moyen du liquide chaud qui sort de la colonne à distiller.

Nous venons de considérer la grande industrie d'une part, et d'autre part la distillerie agricole la plus modeste; mais, entre ces deux extrêmes, se placent des usines moyennes, distilleries industrielles, ou travaillant les betteraves produites par plusieurs domaines; ces usines auront une batterie de diffusion, mais, mal approvisionnées d'eau, elles feront circuler dans leurs diffuseurs soit de la vinasse pure, soit de la vinasse plus ou moins mélangée d'eau.

Ces points établis, il est logique de se demander quelle influence peut avoir la nature du liquide extracteur sur la composition de la pulpe résiduaire, et par conséquent sur sa valeur alimentaire; y a-t-il lieu d'établir une différence entre la pulpe de sucrerie et la pulpe de distillerie ?

En Sucrerie, on emploie sans cesse une eau toujours renouvelée; les cossettes diffusées continuellement en présence d'eau pure vont toujours céder à cette eau les mêmes quantités de matières azotées et de matières minérales. En Distillerie, les cossettes, épuisées toujours par le même liquide, se trouveront, au bout d'un certain temps de travail, en présence d'un dissolvant saturé de matières azotées et de matières minérales, et le sucre seul pourra diffuser hors des cellules.

La pulpe de distillerie doit donc être *a priori* plus riche que la pulpe de sucrerie, et c'est là une heureuse conséquence de la méthode préconisée par Champonnois.

Pour vérifier cette hypothèse, à propos de laquelle aucun travail méthodique n'a encore été fait, nous avons analysé comparativement les pulpes de trois sucreries et de six distilleries travaillant les trois premières par diffusion, et les trois autres par macération.

Nous donnons, dans le Tableau ci-après, les résultats de nos analyses, rapportés à 100 parties de matière sèche :

	Distillerie.								
	Sucrerie.			Diffusion.			Macération.		
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Matières azotées totales...	7,68	8,00	9,06	9,37	10,00	12,37	13,25	11,18	12,12
Matières albuminoïdes...	7,43	7,87	8,75	8,75	9,18	8,31	9,62	8,31	8,75
Matières minérales.....	14,43	4,58	4,31	6,84	8,72	12,55	20,20	16,14	16,39
Acide phosphorique.....	0,20	0,23	0,21	0,30	0,53	0,77	1,04	0,77	0,90
Matières grasses.....	0,16	0,12	0,18	0,18	0,42	0,64	0,70	1,04	0,96
Extrait alcoolique.....	0,56	1,68	1,40	0,73	2,92	15,10	11,32	12,38	15,26
Cellulose saccharifiable...	26,80	34,24	33,10	31,24	28,54	21,74	18,10	20,20	17,20
Cellulose brute.....	16,84	18,06	17,52	16,84	17,96	12,40	13,54	13,62	13,24

L'examen de ces chiffres montre nettement l'influence du liquide d'extraction sur la composition de la pulpe correspondante ; la pulpe de macération est plus riche que la pulpe de sucrerie ; les pulpes de distillerie par diffusion font en quelque sorte le passage entre les deux premières : la pulpe n° 4, obtenue avec de l'eau presque pure, est très voisine des pulpes de sucrerie ; la pulpe n° 6, travaillée à la vinasse, est très analogue aux pulpes de macération.

Les chiffres des matières minérales ne nous apprennent rien ; car, selon que les betteraves ont été plus ou moins bien lavées, il reste dans la pulpe une proportion de terre plus ou moins considérable ; mais le chiffre indiquant les doses d'acide phosphorique est au contraire très instructif.

L'extrait alcoolique est beaucoup plus élevé pour les pulpes de distillerie, en général, à cause d'une circonstance particulière au travail de la distillerie : on ajoute de l'acide sulfurique sur les cossettes, pour protéger ultérieurement la levure contre l'envahissement des ferments étrangers, et l'acide sulfurique, pendant tout le temps que dure l'extraction du sucre, peut attaquer la cellulose et en solubiliser une partie : c'est cette partie qui vient augmenter le poids de l'extrait alcoolique ; la même remarque explique aussi pourquoi, à l'encontre de ce qui se produisait tout à l'heure, les pulpes de sucrerie, non acidifiées, sont plus riches que les pulpes de macération en cellulose saccharifiable. Mais les pulpes de macération, étant plus riches en parties solubles, sont de ce fait plus facilement assimilables par les animaux.

En résumé, on voit que si les distilleries agricoles, travaillant à la vinasse, font un travail moins industriel que celui des sucreries, elles produisent comme résidu un aliment d'une qualité supérieure et d'une digestion plus facile ; on voit de plus que la composition de la pulpe est due, non pas à l'appareil dans lequel on a travaillé les betteraves, mais bien à la nature du



liquide qui a servi à extraire le sucre, et qu'il faudrait dire non pas pulpe de sucrerie et pulpe de distillerie mais bien pulpe à l'eau et pulpe à la vinasse.

CHIMIE AGRICOLE. — *Action du soufre en fleur sur la végétation.*

Note de M. E. BOULLANGER, présentée par M. A. Müntz.

Au cours de nos recherches sur les engrais catalytiques, effectuées en pots par les méthodes de Wagner, nous avons pu constater que le soufre en fleur, ajouté à très faible dose à la terre de diverses cultures en pots, exerce une action très favorable sur la végétation et augmente notablement les rendements de ces cultures.

1<sup>o</sup> *Expérience.* — Les pots témoins ont été divisés en deux séries pour certaines cultures : l'une n'a reçu aucun engrais, l'autre a reçu un engrais complet composé, pour 30<sup>kg</sup> de terre, de 1<sup>re</sup> d'azote sous la forme de sulfate d'ammoniaque, de 1<sup>re</sup> d'acide phosphorique sous la forme de superphosphate de chaux, et de 1<sup>re</sup> de potasse sous la forme de chlorure de potassium.

Les pots qui ont reçu du soufre en fleur ont été également divisés, pour certaines cultures, en deux séries : l'une sans engrais, l'autre avec l'engrais complet ci-dessus. La dose de soufre a été de 7<sup>dg</sup> pour 30<sup>kg</sup> de terre; elle a été simplement incorporée à la terre de chaque pot au moment de sa préparation.

Les cultures expérimentales ont porté sur la carotte, le haricot, le céleri, la laitue, l'oseille, la chicorée, la pomme de terre, l'oignon et l'épinard.

Les résultats obtenus, évalués en grammes par pot, ont été les suivants :

	Carottes.	Haricots (grains).	Céleris.	Laitues.	Oseilles.	Chicorées.	Pommes de terre.	Oignons.	Épinards.
Témoin sans engrais...	560,0	17,9	360,0	133,0	137,0	218,0	207,0	84,0	79,0
Soufre sans engrais...	646,0	19,5	635,0	246,0	222,0	266,0	249,0	95,0	95,0
Témoin avec engrais...	615,0	19,7	398,0	»	»	»	»	»	»
Soufre avec engrais...	745,0	25,2	676,0	»	»	»	»	»	»

L'influence favorable du soufre se montre partout et elle est parfois très considérable.

2<sup>o</sup> *Expérience.* — Deux pots reçoivent, l'un 7<sup>kg</sup> de terre. l'autre la même quantité, additionnée de 0<sup>g</sup>, 16 de soufre en fleur. Deux autres pots sont stérilisés au flambeur, ainsi que deux lots de 7<sup>kg</sup> de terre : un de ces lots reçoit, après stérilisation, 0<sup>g</sup>, 16 de

soufre; le mélange du soufre et de la terre est fait dans une cuvette stérile et la terre est ensuite placée dans un pot stérilisé; l'autre lot de terre est introduit directement, sans soufre, dans le second pot stérilisé; la terre est ramenée, dans les deux pots, à son humidité normale avec de l'eau stérile. On sème les quatre pots avec des graines de cressonnette stérilisées. Les deux cultures en milieu stérilisé sont placées sous de grandes cloches de verre également stériles; elles sont aérées dans le cours de l'expérience avec de l'air filtré sur coton et arrosées avec de l'eau stérilisée. Les deux autres pots, en milieu non stérilisé, restent à l'air libre.

Les résultats ont été les suivants :

Pot témoin, milieu non stérilisé.....	15,5
Pot avec soufre, milieu non stérilisé.....	25,4
Pot témoin, milieu stérilisé.....	14,8
Pot avec soufre, milieu stérilisé.....	15,6

On voit que l'action du soufre est considérable en terre ordinaire non stérilisée, et qu'elle est très faible en terre stérile. Il est donc probable que le soufre n'agit qu'indirectement en modifiant la flore bactérienne du sol et en entravant le développement de certains organismes. Nous procédons actuellement à de nouvelles expériences pour élucider le mécanisme de cette action du soufre.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Activité diastasique des divers organes d'Ecballium elaterium A. Rich. Rôle physiologique de la pulpe entourant les graines.*  
Note de M. A. BERG, présentée par M. Guignard.

Les ferments présidant à l'hydrolyse des glucosides, des hydrates de carbone et des matières protéiques d'*Ecballium elaterium* A. Rich. ont été de ma part l'objet de recherches dont voici un résumé :

1° Il existe dans les divers organes du Concombre d'âne trois diastases hydrolysantes : l'une, l'*élatérase* transformant un glucoside, l'élatéride (<sup>1</sup>), en glucose et élatérine insoluble; la seconde, l'*amylase*, transformant l'amidon en maltose, sans formation de glucose (absence de maltase); enfin, un *ferment protéolytique*, peptonisant les albuminoïdes et caséifiant le lait.

2° L'élatérase est peu résistante à la chaleur : elle est, en effet, détruite par un séjour d'une demi-heure à 60°. L'amylase et la protéase résistent beaucoup plus, et il faut élever la température jusqu'à 75° pour les détruire.

3° L'élatérase et l'amylase ne sont pas entraînées par le précipité d'élatérine qui prend naissance dans le suc des diverses parties de la plante et, par suite, résistent à

(<sup>1</sup>) *Bull. Soc. chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. XVII, p. 85.

la centrifugation. La protéase est entraînée par ce précipité, et le liquide centrifugé est presque inactif sur le lait.

4° L'amylase se rapproche beaucoup plus des ferments amylolytiques des latex de *Broussonetia papyrifera* L. et de *Ficus Carica* L., étudiés par M. Gerber <sup>(1)</sup> et de celle du malt que des amylases animales et, plus particulièrement, de la diastase salivaire. En effet, après 3 jours de dialyse aseptique à basse température sur parois de collodion contre de l'eau distillée ordinaire, le suc de pulpe n'a perdu que la moitié de son pouvoir amylolytique et est resté plus actif sur les solutions d'amidon diminéralisé Fernbach-Wolff que sur l'empois d'amidon de riz. Dans ces conditions, on sait que la diastase salivaire reste active sur l'amidon ordinaire et devient inactive sur celui de Fernbach-Wolff.

La protéase, considérée sous son facies présurant, appartient au groupe des présures du lait bouilli, coagulant beaucoup mieux ce liquide que le lait cru, et dont le type, on le sait, est le ferment protéolytique du latex du Figuier <sup>(2)</sup>.

5° Ce sont les parties les plus vertes de la plante (péricarpe, limbe et pétiole) qui contiennent le plus d'amylase et la partie complètement incolore (racine) qui en renferme le moins. Des trois parties vertes, c'est le péricarpe qui possède le plus d'amylase tant que le fruit jeune ne contient que des graines blanches n'ayant pas atteint la maturité. Au contraire, c'est le limbe des feuilles qui est le plus actif chez les plantes possédant des fruits à graines noires et mûres. Cette différence s'explique par les phénomènes de translocation intense dont le péricarpe n'est le siège que pendant le développement des graines.

Contrairement à la répartition de l'amylase, ce sont la pulpe et le péricarpe qui contiennent presque toute l'élatérase et le limbe qui en contient le moins. Il semble donc bien que les sucres nécessaires au développement de la graine soient surtout fournis par la réaction élatéridolytique, tandis que pour les autres parties de la plante ils le sont par la réaction amylolytique.

Comme pour l'élatérase, ce sont la pulpe et le péricarpe qui sont les plus riches en ferment protéolytique. Mais le limbe vient immédiatement après, distançant de beaucoup le pétiole, la tige et la racine. Sa répartition est donc intermédiaire entre celles de l'élatérase et de l'amylase et cela se comprend, ce ferment ayant à présider non seulement à la nutrition azotée des graines, mais encore à la translocation, vers les diverses parties du végétal, des matières protéiques formées dans les feuilles.

Les divers faits que nous venons d'énumérer au sujet de la localisation des ferments hydrolysants d'*Ecballium elaterium* résultent de l'examen du Tableau ci-après :

---

(1) *Comptes rendus de la Société de Biologie et Bull. Soc. bot. de France* (session extraordinaire de Vendée, 1911).

(2) C. GERBER, *Comptes rendus de la Société de Biologie*, t. LXII, p. 1225.



Nature du ferment.	Parties de la plante d'où proviennent les sucs.					
	Pulpe.	Péricarpe.	Limbe.	Pétiole.	Tige.	Racine.
Présure (graines mûres) . . . . .	100	50	46	13	12	12
Élatérase (graines non mûres) .	100	88	6	8	11	4, 5
Amylase {	(graines non mûres) .	100	227	171	135	87
	(graines mûres) . . . .	100	226	326	174	158
						45
						79

La prédominance des ferments protéolytique et élatéridolytique, la moindre proportion d'amylase dans la pulpe entourant les graines, la présence dans cette dernière de substances albuminoïdes et d'élatéride, permettent de considérer cette pulpe comme constituant un milieu nutritif où la graine puise en partie ses divers aliments et d'attribuer à l'élatérase un rôle très important dans la production des sucres assimilés par les graines.

L'existence de glucosides voisins de l'élatéride et de la même élatérase dans d'autres Cucurbitacées nous autorise à étendre à ces dernières les conclusions qui viennent d'être formulées.

PHYSIOLOGIE. — *Action des gaz putrides sur le ferment lactique.*

Note de M. A. TRILLAT, présentée par M. E. Roux.

Les précédentes observations <sup>(1)</sup> concernant l'influence exercée sur les microbes placés dans le voisinage des émanations putrides n'avaient pas encore comporté l'étude d'un ferment approprié dont on aurait pu évaluer l'activité par un moyen plus précis que celui qui est fourni par la numération des colonies et l'examen des cultures.

A ce point de vue, le ferment lactique était tout désigné pour cette expérience : les variations de son activité, lorsqu'il est ensemencé dans des liqueurs lactosées, peuvent être traduites par des courbes d'acidité comparables entre elles et permettant de suivre les phases des opérations. Une autre raison militait encore en faveur du choix du ferment lactique : c'est que les résultats de cette étude pouvaient servir à expliquer quelques phénomènes connus provenant de l'excitation du ferment lactique sous certaines influences atmosphériques.

Pour le présent travail, je me suis adressé à diverses variétés de ferments lactiques, provenant de la collection de M. Mazé à l'Institut Pasteur. 1 à 2 décigr. de culture étaient délayés dans 25<sup>cm</sup> d'eau distillée ; on laissait déposer et, au moyen d'une

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, 15 janvier 1912.

pipette effilée, on répartissait une goutte de cette émulsion très étendue sur des bandes de papier de 1<sup>cm</sup> de largeur sur 4<sup>cm</sup> de longueur. Celles-ci, au nombre de 6 par récipient, étaient suspendues à des supports en verre fixés au sommet d'un récipient stérilisé. Les gaz provenaient de la décomposition de 10<sup>cm³</sup> de bouillon renfermés dans un petit flacon à large goulot, placé sur le plateau de la cloche. On s'assurait de l'identité des conditions de température et d'humidification au moyen du thermomètre et d'un hygromètre à cheveux très sensible. Après une période d'exposition de quelques heures, les bandes de papier, témoins et essais, étaient ensemencées dans les tubes contenant 20<sup>cm³</sup> de lait écrémé, stérilisé et étendu au  $\frac{1}{3}$ . Après une période d'incubation de 5 à 6 heures, l'acidité du lait de tous les tubes (6 essais et 6 témoins par expérience) était dosée après des espaces de temps variables au moyen de la soude normale-décime avec la phtaléine comme indicateur. Le Tableau suivant donne, en milligrammes d'acide lactique rapportés à 1 litre de lait complet, les différences obtenues avec les mêmes ferments exposés dans les mêmes conditions à l'air normal :

*Tableau exprimant, en acide lactique, la comparaison de l'activité des ferments lactiques exposés dans les mêmes conditions de durée, de température et d'humidité, à l'air normal et aux atmosphères d'essais.*

I.			II. Essais sur la terre.		
Numéros d'ordre.	Témoins.	Essais.	Numéros d'ordre.	Air saturé d'humidité.	Air saturé d'humidité + émanations de la terre.
	<sup>mg</sup>	<sup>mg</sup>		<sup>mg</sup>	<sup>mg</sup>
1.....	230	450	1.....	280	580
2.....	118	500	2.....	315	450
3.....	410	620 (coag.)	3.....	140	510
4.....	210	510			
5.....	116	580 (coag.)			
6.....	140	600 (coag.)			
7.....	350	480			
8.....	250	370			
9.....	340	590 (coag.)			

On voit, par l'inspection de ce Tableau, que les ferments lactiques exposés aux atmosphères d'essai ont poussé beaucoup plus vite que les témoins exposés à l'air normal et que ces atmosphères constituent pour eux une ambiance plus favorable. On peut remarquer aussi que l'avance pour les essais a été parfois assez considérable pour constater la coagulation; bien plus, dans quelques cas (I, expériences 2 et 5), les ferments témoins sont morts au cours de l'exposition dans l'atmosphère normale. Cette circonstance se produit, comme je l'ai déjà fait remarquer, surtout quand les ferments sont très dilués et déjà atténués. Enfin on a fait des essais (II) en

remplaçant les bouillons putrides par des terres végétales contenant des substances en voie de décomposition dans lesquelles intervient toujours, comme on le sait, le *Proteus vulgaris* : des résultats analogues ont été obtenus.

L'ambiance des atmosphères d'essais a donc été favorable aux ferments lactiques, puisqu'elle a permis aux uns de vivre et aux autres de cultiver plus vite.

Le Tableau suivant indique, à titre d'exemple, la marche en fonction du temps d'un essai séparé ; il montre que l'activation du ferment lactique des essais diminue avec le temps et tend à se confondre avec celle des témoins :

Temps.	Témoins.	Essais.	Temps (suite).	Témoins.	Essais.
<sup>h</sup>	<sup>mg</sup>	<sup>mg</sup>	<sup>h</sup>	<sup>mg</sup>	<sup>mg</sup>
1.....	115	115	8.....	350	610 (coag.)
2.....	120	240	10.....	450	620 »
4.....	150	380	24.....	580	650 * »
6.....	280	510	48.....	620 (coag.)	680 »

La plupart des atmosphères d'essais étaient neutres aux indicateurs les plus sensibles et ne contenaient pas de traces appréciables d'ammoniaque.

On a été conduit à étudier séparément, sur le ferment lactique, l'action de l'ammoniaque et celle de l'acide carbonique pour se rendre compte de leur influence. L'air mélangé avec de l'acide carbonique à des doses très variées n'a jamais, dans ces essais, influencé la vitalité du ferment lactique. L'ammoniaque avec dose de  $\frac{1}{1000000000}$  dans l'air a une action légèrement conservatrice, mais incomparablement plus faible que dans les essais cités ci-dessus. Par contre, dès que la proportion d'ammoniaque devient appréciable à l'indicateur, elle se révèle comme antiseptique. C'est la confirmation des mêmes essais faits sur les germes pathogènes.

Ce n'est donc pas à l'ammoniaque, ni à l'acide carbonique, qu'il faut attribuer l'influence favorable, mais à la réunion des autres substances gazeuses qui se produisent au cours des décompositions organiques et qui offrent au ferment lactique un aliment, aliment de souffrance peut-être, mais que l'air ne contient pas.

Enfin, comme dans le cas des germes pathogènes déjà cité, l'exposition du ferment lactique à des gaz âgés, ou une longue exposition aux atmosphères précédentes donne des résultats antiseptiques.



PHYSIOLOGIE GÉNÉRALE. — *Localisation des excitations de fermeture dans la méthode unipolaire*. Note <sup>(1)</sup> de MM. H. CARDOT et H. LAUGIER, présentée par M. A. Dastre.

Pour exciter une préparation neuromusculaire, par la méthode unipolaire, on peut placer une électrode sur le nerf (*électrode nerveuse*) et une électrode en relation avec la masse des tissus (*électrode diffuse*). Ces deux électrodes présentant une grande différence de densité, il est classique de considérer l'électrode nerveuse comme active, au point de vue de l'excitation, et l'électrode diffuse comme indifférente; on distingue alors, suivant que l'électrode nerveuse est *négative* ou *positive*, une *fermeture cathodique* et une *fermeture anodique*.

Les deux excitations de fermeture, que l'on constate ainsi, naissent-elles à l'électrode nerveuse? Existe-t-il bien une fermeture anodique et une fermeture cathodique? S'il en est ainsi, une modification dans l'excitabilité du tissu, localisée au point où se trouve l'électrode nerveuse, doit entraîner une modification des caractéristiques de cette excitabilité, que ces caractéristiques soient déterminées avec l'anode ou la cathode comme électrode nerveuse. La question ainsi posée peut être soumise à l'expérience.

Pour caractériser l'état du point excité, nous avons utilisé la vitesse d'excitabilité, mesurée par son inverse, la *chronaxie* <sup>(2)</sup>. Pour modifier l'excitabilité du tissu, nous avons utilisé la chaleur : M. et L. LAPICQUE, K. LUCAS, G. FILON <sup>(3)</sup> ont montré que les variations de température produisent des modifications réversibles de la vitesse d'excitabilité.

*Dispositif expérimental*. — Excitation par décharges de condensateurs. Électrodes impolarisables. Résistance du circuit de décharge  $10^4 \omega$ , dont  $3.10^3$  shuntent le tissu. Gastrocnémien de grenouille, excité par le sciatique isolé des centres. Le nerf repose sur une des électrodes par une surface très petite; à l'endroit où il touche l'électrode, passe, perpendiculairement à lui, un fin tube de verre, traversé par un courant d'eau à température variable. Le muscle repose dans une cuve de paraffine où

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 29 janvier 1912.

<sup>(2)</sup> L. LAPICQUE, *Soc. Biologie*, 24 juillet 1909. — M. et L. LAPICQUE, *Soc. Biologie*, 7 mai 1910.

<sup>(3)</sup> M et L. LAPICQUE, *Soc. Biologie*, 12 janvier 1907. — K. LUCAS, *J. of Physiology*, t. XXXVI, 1907, p. 334. — G. FILON, *J. de Phys. et Path. gén.*, janvier 1911.

circule une solution physiologique à température variable. La deuxième électrode (diffuse) plonge dans la solution.

EXPÉRIENCE DU 7 DÉCEMBRE 1911 : *Rana esculenta*. — 1° On chauffe le nerf à l'électrode nerveuse, la température du muscle restant à 10° :

T. à l'électrode nerveuse.	Électrode nerveuse +.		Électrode nerveuse — (¹).		Heure.
	Rhéobase (en volts).	Chronaxie (farads 10 <sup>-8</sup> ).	Rhéobase (en volts).	Chronaxie (farads 10 <sup>-8</sup> ).	
13. <sup>0</sup> .....	0,28	8,5	0,22	9,5	9.57 <sup>h</sup>
23.....	0,26	8,5	0,23	6,5	10. 5
14.....	0,25	8,5	0,20	9,5	10.13

2° On chauffe le muscle (électrode diffuse), le nerf restant à 13° :

T. au muscle.	Électrode nerveuse +.		Électrode nerveuse —.		Heure.
	Rhéobase (en volts).	Chronaxie (farads 10 <sup>-8</sup> ).	Rhéobase (en volts).	Chronaxie (farads 10 <sup>-8</sup> ).	
8. <sup>0</sup> .....	0,37	8,5	0,20	12,5	11. 5 <sup>h</sup>
23.....	0,35	6,5	0,20	11,5	11.13
23.....	0,37	5,5	0,21	10,5	11.18
8.....	0,36	9,5	0,28	10	11.30
8.....	0,37	9,5	0,28	9,5	11.33

Dans le premier cas, la chronaxie de fermeture cathodique seule suit les variations de température de l'électrode nerveuse. Dans le second cas, la chronaxie de fermeture anodique seule suit les variations de température de l'électrode diffuse. On voit donc *qu'il n'y a pas en excitation monopolaire d'excitation de fermeture anodique, l'excitation ainsi appelée se produisant à la cathode diffuse.*

*Conséquences.* — Il convient donc de rejeter les termes d'électrode active et d'électrode indifférente, et de les remplacer par ceux d'électrode différenciée et d'électrode diffuse, termes qui caractérisent seulement la densité du courant à chacune de ces électrodes.

Les théories actuelles (Nernst, Ostwald) font dépendre l'excitation de fermeture d'une variation (augmentation ou diminution) de concentration

(¹) En général, sur des préparations fraîches, les chronaxies sont différentes, suivant que l'électrode nerveuse est positive ou négative. Ce fait sera étudié d'autre part.

des ions (positifs ou négatifs) au contact des membranes semi-perméables; or, toute excitation de fermeture étant cathodique, on peut affirmer qu'elle est produite soit par une augmentation de concentration des ions positifs, soit par une diminution de concentration des ions négatifs, et non par les variations inverses.

En Électrophysiologie humaine, on compare les deux excitations de fermeture que nous avons étudiées; dans les conceptions actuelles, les deux seuils observés caractérisent l'excitabilité du point moteur à deux excitations de nature différente (anodique et cathodique). Il résulte au contraire de nos expériences que ces deux seuils caractérisent l'excitabilité de deux points différents du tissu excité pour une même espèce d'excitation (cathodique). Ceci introduit un point de vue nouveau dans l'étude des phénomènes d'inversion ( $PFS > NFS$ ).

PHYSIOLOGIE PATHOLOGIQUE. — *Formes prolongées du diabète pancréatique expérimental*. Note de MM. J. THIROLEIX et JACOB, présentée par M. A. Dastre.

A. L'ablation *totale* du pancréas en un temps crée chez le chien, comme l'ont montré Mering et Minkowski, un diabète aigu consomptif d'emblée, de courte durée.

B. L'ablation *presque totale* du pancréas, avec conservation d'un fragment glandulaire *quelconque* voué à l'atrophie progressive par suite de l'oblitération des voies d'excrétion de la glande, donne lieu le plus souvent à une forme morbide caractérisée d'abord par un amaigrissement sans glycosurie puis, après atrophie du reliquat glandulaire, par une glycosurie consomptive. Parfois l'amaigrissement de la phase initiale cesse et l'animal engraisse avant d'être diabétique.

C. L'ablation *presque totale* du pancréas avec conservation d'un fragment ( $\frac{1}{5}$  à  $\frac{1}{6}$ ) glandulaire *spécial*, de la glande qui entoure le canal de Wirsung laissé libre, donne naissance à des formes diabétiques qui tranchent par l'absence d'amaigrissement des animaux, par la longue évolution du diabète. Le reliquat glandulaire, qui garde ses connexions anatomiques et son physiologisme normaux, assure une utilisation des graisses (80 pour 100) et un certain degré d'utilisation du glucose. Avec cette technique, on obtient deux formes de diabète;



Dans le *type diabétique d'emblée*, la glycosurie est constamment présente, progressive : les animaux succombent acétonémiques dans le marasme après une évolution de trois à six mois (87 à 190 jours).

Dans le *type diabétique différé*, les animaux ont une survie de treize à dix-huit mois. Les animaux, après un amaigrissement passager, augmentent de poids et rien ne permet de les différencier d'animaux normaux.

Pendant plusieurs mois (5 à 8), ils n'offrent qu'une diminution très marquée du pouvoir de fixer les hydrates de carbone : l'ingestion de petites doses d'hydrates de carbone amène un brusque accroissement de la glycémie et une forte élimination de glucose. Les crises glycosuriques sont d'abord réductibles par le régime carné.

Plus tard, le régime hydrocarboné prolongé amène une glycosurie irréductible avec amaigrissement.

A l'autopsie des animaux, le fragment glandulaire paraît indemne : les autres glandes vasculaires sanguines paraissent normales, seul le foie est diversement modifié (normal, tuméfié, gras, scléreux).

Ces expériences montrent donc qu'il est possible, par une simple modification dans la technique de l'ablation du pancréas, de créer des formes diabétiques qui se rapprochent du diabète gras humain.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la détermination de l'acidité urinaire.*

Note de MM. L. GRIMBERT et J. MOREL, présentée par M. Guignard.

Il est admis que l'acidité urinaire est due en majeure partie à des phosphates monométalliques alcalins ou alcalino-terreux, auxquels il faut ajouter de petites quantités d'acides organiques.

Si l'on se propose de doser cette acidité en se servant de phtaléine comme indicateur, la neutralité sera atteinte quand on aura transformé le phosphate monosodique en phosphate disodique, mais il reste encore une valence acide de libre, et l'acidité ainsi mesurée n'est qu'une acidité apparente, l'acidité *absolue* étant celle qui correspondrait à la neutralité absolue, c'est-à-dire à la transformation complète de  $\text{PO}^4\text{NaH}^2$  en  $\text{PO}^4\text{Na}^3$ . En réalité, cette acidité absolue ne présente qu'un intérêt théorique ; elle est de même nature que celle du bicarbonate de soude et, au point de vue des réactions biochimiques, elle ne saurait entrer en ligne de compte. Aussi, certains auteurs ne la déterminent par des procédés détournés (procédés de Maly-Denigès, de Jégou) que pour en déduire par le calcul l'acidité *réelle*, c'est-à-dire

celle qui correspond à la transformation de  $\text{PO}^4\text{NaH}^2$  en  $\text{PO}^4\text{Na}^2\text{H}$ , et qu'on obtiendrait directement par le titrage à la phtaléine, si la présence des sels ammoniacaux de l'urine ne venait retarder le terme du virage et si les sels de calcium, agissant sur le phosphate monosodique, n'apportaient une perturbation dans le dosage, sans doute par suite de la réaction



Or on peut remédier à la première cause d'erreur en faisant suivre le titrage à la phtaléine d'un dosage d'ammoniaque par le procédé Ronchèse au formol. Le nombre de centimètres cubes de soude versés dans la seconde opération, divisé par 3, donnera le nombre de dixièmes de centimètre cube qu'il faudra retrancher du premier résultat pour corriger l'effet retardateur des sels ammoniacaux.

En se débarrassant des sels de Ca par simple addition à l'urine d'une petite quantité d'oxalate de potassium pulvérisé, on fera disparaître la seconde cause d'erreur, et le chiffre ainsi corrigé correspondra à l'acidité réelle telle qu'elle serait déduite par le calcul de l'acidité absolue.

*Vérification.* — Dans une solution de phosphate monosodique renfermant 4g,048 de  $\text{PO}^4\text{NaH}^2$  par litre et dont 20<sup>cm³</sup> exigeaient, pour être neutralisés à la phtaléine, 6<sup>cm³</sup>,8 de soude  $\frac{\text{N}}{10}$ , nous avons ajouté du chlorure de calcium et du chlorhydrate d'ammoniaque représentant une teneur de 2g,80 de CaO et de 0g,500 de  $\text{AzH}^3$  par litre. Le titrage à la phtaléine a donné, cette fois, 12<sup>cm³</sup>,1. Après action de l'oxalate de potassium, 7<sup>cm³</sup>; après addition du formol, il a fallu 6<sup>cm³</sup>,1 de soude  $\frac{\text{N}}{10}$ , ce qui correspond à une correction de 0<sup>cm³</sup>,2, soit 7<sup>cm³</sup> — 0<sup>cm³</sup>,2 = 6<sup>cm³</sup>,8, c'est-à-dire le chiffre obtenu avec la solution primitive.

Une solution d'acide phosphorique renfermant 1g,50 de  $\text{PO}^4\text{H}^3$  par litre a été additionnée de  $\text{CaCl}^2$ , de  $\text{AzH}^3\text{Cl}$  et de  $\text{SO}^4\text{Mg}$  dans des proportions telles que la teneur en bases de la solution était, par litre, de 0,858 CaO, 1,160 MgO et 0,630  $\text{AzH}^3$ . Le titrage de la solution primitive a donné : 6<sup>cm³</sup>,3 NaOH  $\frac{\text{N}}{10}$ ; après addition de sels, 8<sup>cm³</sup>,05; après décalcification, 6<sup>cm³</sup>,5; après addition de formol, 6<sup>cm³</sup>,2; d'où correction = 0,2. Soit 6,5 — 0,2 = 6,3.

Connaissant d'autre part la teneur de l'urine en acide phosphorique, qu'il est d'usage d'exprimer en  $\frac{\text{P}^2\text{O}^5}{2}$ , calculons à combien de phosphate monosodique il correspond; l'acidité monovalente de ce dernier vis-à-vis de la phtaléine représentera l'acidité phosphatique  $p$  de l'urine. D'autre part, appelons R l'acidité réelle déterminée par titrage direct à la phtaléine.

Exprimons ces valeurs en  $\text{PO}^4\text{H}^3$  considéré comme monovalent. Nous pouvons en déduire : 1° l'acidité organique  $a$ ; 2° l'acidité absolue  $A$ , et éventuellement la teneur de l'urine en  $\text{PO}^4\text{NaH}^2$  et en  $\text{PO}^4\text{Na}^2\text{H}$ .

Deux cas sont à considérer :

A. *L'acidité phosphatique est inférieure à l'acidité réelle ( $p < R$ ).*

Dans ce cas, il ne peut y avoir de phosphate disodique, mais éventuellement des acides organiques, et l'on aura :  $a = R - p$ ;  $A = 2p + a$ ;  $\text{PO}^4\text{NaH}^2 = p \times 3,680$ .

B. *L'acidité phosphatique est supérieure à l'acidité réelle ( $p > R$ ).*

Dans ce cas, il ne peut y avoir d'acidité organique et l'acidité phosphatique totale se partage entre l'acidité phosphatique due au phosphate monosodique, que nous désignerons par la lettre  $m$  (c'est l'acidité déterminée directement par le titrage à la phtaléine et qui se confond avec l'acidité réelle  $R$ ), et l'acidité phosphatique due au phosphate disodique, acidité théorique que nous représenterons par la lettre  $d$ . On aura ainsi :

$$m = R; \quad d = p - R; \quad A = 2R + d; \\ \text{PO}^4\text{NaH}^2 = R \times 3,680; \quad \text{PO}^4\text{Na}^2\text{H} = d \times 4,356.$$

La connaissance de l'acidité organique permet, en outre, d'établir la part qui lui revient dans l'acidité réelle, ce qui peut présenter un certain intérêt pour la clinique.

A titre de documents, nous donnons, dans le Tableau suivant, les résultats obtenus avec diverses urines prises au hasard :

	Acidité réelle. R.	$\text{P}^2\text{O}^3$ .	Acidité		Rapport $\frac{a}{R}$ pour 100	Acidité absolue. A.	$\text{PO}^4\text{NaH}^2$ .	$\text{PO}^4\text{Na}^2\text{H}$ .
			phosphatique. $p$ .	organique. $a$ .				
1°..	0,716	1,190	0,546	0,172	23,9	1,264	2,00	0
2°..	0,929	1,436	0,659	0,270	29,0	1,588	2,42	0
3°..	1,230	2,192	1,006	0,224	18,2	2,236	3,70	0
4°..	0,831	2,02	0,927	0	0	1,758	3,058	0,422
5°..	0,440	1,150	0,527	0	0	0,967	1,619	0,379
6°(1)	1,532	4,785	2,196	0	0	3,728	5,637	2,892

(1) Il s'agit de l'urine du matin d'un sujet ayant absorbé, la veille au soir, 10g de phosphate disodique.



CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur le rôle capital du manganèse dans la formation des conidies de l'Aspergillus niger*. Note de M. GABRIEL BERTRAND, présentée par M. E. Roux.

Dans ses belles études sur le développement de l'*Aspergillus niger*, Raulin a mis en évidence le rôle favorable exercé par une petite quantité de fer sur l'accroissement global de la plante : la dose de 10<sup>mg</sup> de ce métal, à l'état de sulfate, dans 1<sup>l</sup> de liquide approprié, lui a fourni les meilleures récoltes. Raulin n'a pas étudié le mode d'action du fer; il paraît cependant lui attribuer un rôle spécial dans la formation des spores (plus exactement, conidies). « En l'absence des sels de fer, fait-il en effet remarquer, les spores se forment de plus en plus péniblement à mesure que le milieu d'où elles naissent a déjà produit un plus grand nombre de récoltes. »

Cette remarque a récemment attiré l'attention de Sauton et l'a conduit à diverses expériences à la suite desquelles il a cru pouvoir lier définitivement la formation des conidies à la présence du fer (1).

Une telle conclusion dépassait la portée des résultats obtenus. En reprenant ces expériences, en collaboration avec leur auteur, Javillier a reconnu que le phénomène de la formation des conidies était plus complexe et dépendait à la fois; mais d'une manière différente, de la présence du zinc et de celle du fer. Lorsqu'on ajoutait les deux métaux, à la dose habituelle de  $\frac{1}{100\,000}$ , les conidies apparaissaient normalement et, si l'on n'ajoutait que du zinc, la plante restait stérile; mais, si l'on ne mettait ni fer, ni zinc, les conidies se produisaient au moins aussi vite qu'en présence du fer seul. D'où cette nouvelle mais évidente conclusion que le fer n'est pas, comme il semblait d'abord, l'élément indispensable à la sporulation (2).

Ces curieux résultats trouvent leur explication dans certaines expériences que je poursuis actuellement à propos du rôle biologique du manganèse et que je vais résumer.

Je rappellerai tout d'abord combien il est difficile d'obtenir les sels minéraux et les produits organiques indispensables à la culture de l'*Aspergillus niger* dans un état de pureté suffisant lorsqu'il s'agit d'expériences précises sur l'intervention biologique du manganèse.

(1) *Comptes rendus*, t. 151, 1910, p. 241, et *Ann. Inst. Pasteur*, t. XXV, 1911, p. 922.

(2) *Comptes rendus*, t. 153, 1911, p. 1177.

Dans les expériences que j'ai faites avec Javillier, en vue de savoir ce que deviennent les récoltes d'*Aspergillus* sous l'influence combinée du manganèse et du zinc <sup>(1)</sup>, nous avons déjà éprouvé quelque peine à préparer un milieu de culture dans lequel il n'y eût guère plus de  $\frac{1}{500}$  de milligramme de manganèse par litre. Nous avons remarqué, dans ces conditions, que le manganèse possède une action qui, sans être trop marquée, est cependant sensible sur la formation des conidies, autant qu'on en pouvait juger par la coloration des cultures. Les *Aspergillus* cultivés sur des doses moyennes de ce métal ( $\frac{1}{25000}$  à  $\frac{1}{10000}$ ) étaient, à l'arrêt des cultures, sensiblement plus noirs que les *Aspergillus* témoins, d'une part, et les *Aspergillus* plus riches en manganèse, d'autre part <sup>(2)</sup>.

J'ai réussi à purifier d'une façon beaucoup plus parfaite toutes les substances nutritives et à opérer dans des conditions où l'influence du manganèse peut être étudiée avec une très grande précision. J'ai reconnu alors qu'en présence des doses habituelles ( $\frac{1}{100000}$ ) de zinc et de fer, mais en l'absence de manganèse, il n'y a pas formation de conidies par l'*Aspergillus niger*; les colonies restent indépendantes les unes des autres, contractées et de couleur blanche.

Si, en outre du zinc et du fer, on ajoute une trace de manganèse, on obtient, au contraire, un beau mycélium, dont la surface, noire et veloutée, est un véritable tapis de conidiophores.

J'ai varié mes expériences en introduisant dans le liquide nutritif soit du saccharose, soit de l'acide succinique, comme source de carbone; en prenant les conidies soit de la race banale, spontanée, soit d'une race particulière au laboratoire, très sensible au zinc, pour les ensemencements; enfin, en essayant des doses diverses de zinc et de manganèse. Les résultats ainsi obtenus me permettent de formuler les conclusions générales suivantes:

Le fer, le manganèse, le zinc et, sans doute, tous les éléments nutritifs, agissent synergiquement sur la croissance et sur la formation des conidies de l'*Aspergillus niger*.

Lorsqu'un de ces éléments vient à manquer ou, tout au moins, à se raréfier beaucoup, la plante se développe à peine, il ne se produit presque pas de matière organique.

Quel que soit l'état de développement, si la proportion de manganèse passée dans la matière organique est trop minime, la plante reste stérile; elle se recouvre, au contraire, de conidies, si la quantité de manganèse absorbée par le mycélium atteint une proportion suffisante.

Ainsi, il y a un rapport entre le manganèse d'une part, le fer et le zinc

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, t. 152, 1911, p. 225, 900 et 1337, et *Bull. Sc. pharm.*, t. XVIII, 1911, p. 65 et 321.

<sup>(2)</sup> *Bull. Sc. pharm.*, t. XVIII, 1911, p. 71.

d'une autre, qui suffit à la croissance de l'*Aspergillus*, mais qui ne permet pas le développement des organes de reproduction.

Ces conclusions générales permettent de comprendre ce qui se passe dans les cas différents de la culture de l'*Aspergillus niger*, y compris ceux des expériences antérieurement publiées. Lorsqu'on n'opère pas avec des substances suffisamment pures, et j'ai rappelé combien cette condition est difficile à remplir, les très minimes quantités de manganèse introduites dans le milieu nutritif peuvent suffire, en présence du fer et du zinc, pour obtenir des mycéliums abondants, mais sans conidies. Une nouvelle quantité de manganèse ajoutée alors, soit intentionnellement, soit comme impureté du sulfate ferreux, lequel en renferme toujours <sup>(1)</sup>, détermine la sporulation. Lorsque, au contraire, dans le milieu nutritif, on n'ajoute ni fer, ni zinc, ou seulement du fer ou du zinc, les mycéliums qui prennent naissance sont si réduits que le rapport du manganèse, introduit volontairement ou non, au poids de matière organique formée peut être suffisant à la formation des conidies.

Ces relations entre le fer, le manganèse et le zinc dans l'équilibre des fonctions physiologiques de l'*Aspergillus niger* sont remarquables à plus d'un point de vue. Leur intérêt augmente encore si l'on observe qu'elles se rapportent à des éléments dont la proportion dans l'organisme est extraordinairement petite.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence de la suppression du zinc du milieu de culture de l'Aspergillus niger sur la sécrétion de sucrase par cette Mucédinée.* Note de M. M. JAVILLIER, présentée par M. E. Roux.

La présence de traces de zinc chez les êtres vivants laisse à penser que cet élément est susceptible de jouer quelque rôle physiologique. Pour certaines espèces végétales, ce rôle est d'une particulière évidence, puisque ce métal favorise dans une très grande mesure leur développement. C'est ce qui ressort des expériences de Raubin sur l'*Aspergillus niger* et, plus net-

---

(<sup>1</sup>) J'ai dosé dans les échantillons de sulfate ferreux les plus purs que j'ai pu me procurer dans le commerce, en France et en Allemagne, de 0<sup>mg</sup>,2 à 0<sup>mg</sup>,5 de manganèse par gramme de sel. Pour ce dosage, j'ai opéré directement sur le sulfate ferreux, suivant la méthode que j'ai décrite autre part (*Bull. Soc. chim.*, 4<sup>e</sup> série, t. IX, 1911, p. 361), mais en ajoutant un peu plus de persulfate et, afin d'atténuer la coloration jaune du composé ferrique, 1<sup>g</sup> de phosphate acide de potassium pur.



tement encore, de mes propres expériences sur cette même moisissure, des levures et certaines plantes phanérogames <sup>(1)</sup>. La sensibilité de l'*Aspergillus* à l'influence du zinc est telle que l'action du métal se manifeste déjà nettement à une dilution égale et même supérieure au *cent-millionième*. Cette merveilleuse sensibilité reste pour l'instant sans explication théorique satisfaisante. Dans le but de serrer de plus près le problème, j'ai envisagé certaines hypothèses et, entre autres, celle qui ferait du zinc une substance complémentaire de quelque action diastasique. Je me suis demandé ce qu'il advient des diastases de l'*Aspergillus* lorsqu'on cultive la plante sur milieu privé de zinc. J'envisagerai aujourd'hui la façon dont l'absence de ce métal retentit sur la sécrétion de la sucrase.

On prépare un liquide de culture sans zinc avec toutes les substances nécessaires convenablement purifiées; on le répartit dans des récipients appropriés; on stérilise, on ensemence, on cultive à 34°C. Lorsque la plante a développé ce mycélium mince, à surface inférieure lisse et visqueuse que j'ai décrit, c'est-à-dire au bout de deux ou trois jours, on décante le liquide, on lave la surface inférieure du mycélium, puis on fait passer sous la culture de l'eau distillée et l'on abandonne le tout pendant 24 ou 48 heures. C'est la méthode indiquée par E. Duclaux pour se procurer facilement, avec l'*Aspergillus* cultivé sur milieu complet, un liquide à sucrase.

Or on constate que le liquide ainsi préparé ne présente, dans notre cas particulier, aucun pouvoir inversif sur le saccharose. Le liquide, préparé selon la même méthode avec un *Aspergillus* ayant poussé sur milieu complet, intervient au contraire facilement le saccharose. *Il n'y a donc pas de sucrase dans le premier.*

Toutefois, lorsqu'on utilise pour la préparation non l'eau pure, mais une solution faible de phosphate trisodique <sup>(2)</sup>, le liquide obtenu présente un léger pouvoir inversif, mais tellement petit qu'il ne se prête pas à un titrage exact de la sucrase.

A s'en tenir à ces constatations, on est tenté de conclure que le zinc est nécessaire à la sécrétion de la sucrase; on y est encore plus disposé lorsqu'on voit la quantité de sucrase qui passe dans le liquide se trouver d'autant plus grande que la quantité de zinc introduite dans le milieu de culture était elle-même plus grande. On trouve par exemple :

---

<sup>(1)</sup> M. JAVILLIER, *Comptes rendus*, t. 145, 1907, p. 1212; t. 146, 1908, p. 365; *Thèse*, 1908; *Ann. Inst. Pasteur*, t. XXII, 1908, p. 720.

<sup>(2)</sup> HOLDERER, *Thèse*, 1911.

Mycélium de 3 jours cultivé.		Sucrase en unités Fernbach <sup>(1)</sup> dans la liqueur		Poids secs des mycéliums.
		aqueuse.	ph. sod.	
En l'absence de zinc.....		0	2	0,620
En présence de $\frac{1}{100\ 000\ 000}$ Zn.....		0	11	0,935
» $\frac{1}{50\ 000\ 000}$ Zn.....		0	16	1,185
» $\frac{1}{30\ 000\ 000}$ Zn.....		0	22	1,485
» $\frac{1}{20\ 000\ 000}$ Zn.....		7	35	1,825
» $\frac{1}{10\ 000\ 000}$ Zn.....		39	70	2,395

On est enfin plus enclin à conclure dans le même sens, lorsque, recherchant la sucrase *dans le milieu de culture lui-même*, on voit *qu'elle n'y apparaît à aucun moment du développement*, même lorsque la surface de la moisissure se couvre de conidies (ce qui se produit avec une extrême rapidité), même lorsque la plante entièrement sporulée est maintenue, plusieurs jours encore, sur son liquide nutritif. Avec le milieu Raulin complet, les choses se passent différemment : vers le troisième jour, lorsque l'*Aspergillus* a consommé presque tout son sucre, atteint son poids maximum et commencé à sporuler, la sucrase diffuse dans le milieu et y augmente rapidement (A. Fernbach).

La conclusion qu'entraîneraient ces observations serait pourtant injustifiée. Lorsqu'on cultive l'*Aspergillus* sur un liquide sans zinc, dont le saccharose n'a pas été interverti par un chauffage préalable, on observe que la majeure partie du sucre s'intervertit avec rapidité. Cette rapide interversion prouve évidemment que, *même en l'absence de zinc, il y a sécrétion de sucrase*; on est ainsi conduit à rechercher dans le mycélium lui-même la diastase et la marche de sa sécrétion.

J'ai fait cette étude dans des conditions expérimentales analogues à celles qu'appliquait M. Fernbach. Je n'en donnerai pas ici le détail.

D'après mes observations, la production de sucrase par l'*Aspergillus* privé de zinc est extrêmement hâtive. Pour en observer le début et construire la partie ascensionnelle de la courbe de sécrétion, il faut étudier le mycélium dès les premières heures, alors qu'il ne forme qu'un voile à peine cohérent, ne laissant guère que 3 pour 100 de matière sèche. Dès la 30<sup>e</sup> heure, le maximum est atteint, puis l'activité inversive subit une chute rapide. A la 48<sup>e</sup> heure, l'activité, rapportée à l'unité de matière sèche, est

(<sup>1</sup>) FERNBACH, *Thèse*, 1890.

tombée de 100 à 25, et, dans les heures qui suivent, celle-ci va décroissant jusqu'à devenir nulle vers le 5<sup>e</sup> jour. En comparant la marche de cette sécrétion à ce qui se passe en présence de zinc, on voit que la suppression de cet élément n'influe pas sur la *forme* du phénomène. Les deux courbes de sécrétion affectent la même allure; mais dans le cas d'absence du zinc, la courbe se tient à un niveau inférieur, la quantité de sucrase étant diminuée d'environ 30 pour 100, et la rapidité de sa chute est bien plus grande; dans l'*Aspergillus* zincifié, on continue à déceler la diastase longtemps après que le mycélium a atteint son poids maximum, quand il s'autolyse au contact de son milieu épuisé.

En résumé, l'*Aspergillus* privé de zinc ne laisse diffuser de sucrase ni dans son milieu de culture, ni dans l'eau distillée quand on remplace par celle-ci le liquide nutritif. Les cellules sécrètent cependant de la sucrase, assez pour intervertir rapidement le saccharose qu'on leur offre, mais la quantité sécrétée, rapportée à l'unité de poids de la plante, est notablement plus petite qu'en présence de zinc, et la diastase disparaît rapidement du mycélium.

Y a-t-il entre ces faits et la privation de zinc une relation qui ne se manifesterait qu'à propos de cet élément et serait susceptible d'ouvrir quelque aperçu sur la fonction physiologique du zinc? C'est ce que, pour l'instant, je me garderai bien de prétendre.

ENTOMOLOGIE. — *L'aptérisme expérimental des Insectes.*

Note de M. J. DEWITZ, présentée par M. E.-L. BOUVIER.

Nombre d'insectes sont aptères et les femelles de quelques lépidoptères ont des ailes qui ne représentent que des moignons très courts et un corps ressemblant à un sac rempli d'œufs. Une telle réduction des ailes peut déjà être remarquée chez la chrysalide qui possède alors des étuis moins grands que la chrysalide mâle.

Dans une Note<sup>(1)</sup> publiée il y a 10 années, j'ai essayé de donner une explication de cette anomalie et j'ai communiqué des expériences faites sur les Polistes, expériences au cours desquelles j'obtins artificiellement des insectes aptères en plaçant leurs nids, pendant 48 heures, dans une glacière. Depuis cette époque j'ai répété

---

(<sup>1</sup>) *Der Apterismus bei Insekten* (Arch. f. Anat. u. Physiol.: Physiol. Abt., 1902, p. 61); voir aussi: le même périodique, p. 339-340, et *Zoolog. Anz.*, t. XXV, p. 166.



l'expérience plusieurs fois et chaque fois j'ai eu quelques guêpes sans ailes. D'un autre côté, j'ai réussi à obtenir ce résultat, par le même moyen, avec des pupes de mouches (*Calliphora*) qui avaient été gardées d'abord pendant 3 semaines dans une glacière, puis durant 2 mois dans la chambre frigorifique (+ 2°C.) d'une brasserie (juillet, août, septembre 1911), et qui me donnèrent un grand nombre de mouches ayant des ailes plus ou moins défectueuses. Dans des essais faits à plusieurs reprises, il m'a semblé qu'on peut provoquer le même phénomène en exposant les pupes à une température de 40°C. pendant 1 à 2 heures. Il arrive aussi que les insectes dont les pupes ont subi les traitements indiqués ou d'autres (entre autre l'influence de l'acide acétique) marchent difficilement ou sont incapables de prendre leur vol malgré la présence d'ailes parfaitement développées.

Il convient de mentionner que certains auteurs (Standfuss, Kathariner), au cours d'expériences ayant trait à la coloration des lépidoptères, avaient déjà remarqué que l'influence de différentes températures agissait en même temps sur la forme des ailes. D'autre part, il est intéressant de rapprocher ces modifications provoquées par le froid artificiel de celles que subissent les mêmes organes chez des espèces habitant les régions arctiques, antarctiques ou alpines et chez certaines espèces hivernales (phalènes d'hiver).

Lorsqu'on veut se procurer des mouches déformées par le froid ou la chaleur, *il est nécessaire* de faire agir ces agents sur les nymphes encore blanches, mais déjà parfaitement développées. Des larves ou des chenilles, soumises à ces traitements, ne m'ont pas donné d'individus aptères. Cependant on peut avoir des chrysalides ayant les étuis des ailes raccourcis en mettant des chenilles (*P. chrysorrhæa*) prêtes à se métamorphoser dans une atmosphère contenant de l'acide cyanhydrique, qui a le pouvoir de diminuer l'oxydation interne. Ces chrysalides, qui s'obtiennent assez difficilement, me paraissent intéressantes en ce qu'elles rappellent, par leur corps cylindrique et les courts étuis des ailes, certaines chrysalides femelles. L'enveloppe chitineuse reste en outre incolore sous l'influence du gaz toxique. Des phénomènes semblables avaient souvent lieu quand on enfermait des chenilles de Piérides (*P. brassicæ*), peu de temps avant la nymphose, dans des tubes en verre.

Quand on met des pupes de mouches renfermant la nymphe blanche, ou des chrysalides de Piérides nouvellement formées, dans l'alcool ou le chloroforme, on voit les ailes se colorer en brun foncé et contraster, par suite de cette coloration, avec le reste du corps. Or, l'apparition de la couleur brune est due à une oxydase (tyrosinase). Celle-ci est répandue dans l'organisme de la larve, mais elle se localise chez la nymphe où elle se trouve principalement contenue dans les ailes, comme le prouve la coloration de ces organes sous l'action de l'alcool ou du chloroforme. Dans des exem-

plaires préalablement bouillis, toute coloration cesse de se produire. Je suppose donc que les différents traitements que j'ai fait subir aux nymphes ont agi dans un sens défavorable sur l'oxydase, ce qui a déterminé l'atrophie des ailes. Chez les espèces où, sans cause apparente, la femelle seule est aptère, il faudrait, d'après ma manière d'interpréter ces phénomènes, admettre qu'il existe dans l'organisme de la femelle des corps réducteurs ou autres diminuant l'oxydation interne et qui différencieraient ainsi la constitution des deux sexes de ces espèces. L'interprétation de ce cas particulier me semble déjà se rapprocher de l'effet produit par l'acide cyanhydrique sur la formation de la chrysalide. Chez d'autres espèces, il suffit que les larves mènent une vie parasitaire pour que les procès physiologiques, dans l'organisme de la femelle, soient si profondément modifiés que la dernière devienne aptère. Seule, la larve mâle parviendrait à paralyser cet effet d'intoxication que subissent tous les parasites, même les parasites végétaux.

Je ne saurais terminer cette esquisse sans faire ressortir que, dans la nature, l'atrophie des ailes est souvent accompagnée de l'atrophie de l'œil et de la diminution du pigment (grottes, vie parasitaire). Or, la disparition du pigment des parties chitineuses (et peut-être aussi de celui de l'œil) démontre précisément que les oxydases, cause initiale de cette pigmentation, ne fonctionnent pas normalement. Je ne crois donc pas téméraire de conclure que les trois phénomènes résultent du même état physiologique de l'organisme.

BIOLOGIE GÉNÉRALE. — *Les variations de la sensibilité en relation avec les variations de l'état chimique interne.* Note de M. **GEORGES BOHN**, présentée par M. E.-L. Bouvier.

Dans toute une série de recherches, je me suis efforcé de montrer qu'il y a une relation entre le degré de sensibilité d'un animal et la vitesse des réactions chimiques dont il est le siège.

I. Les agents qui modifient l'état chimique d'un organisme modifient en même temps sa sensibilité.

On sait que les acides à faibles doses sensibilisent les petits Crustacés vis-à-vis de la lumière; d'après Loeb, ils agiraient comme des catalyseurs, en accélérant les oxydations. J'ai réalisé des expériences très nettes sur les larves de Homard; avec les alcalis, j'ai obtenu les mêmes effets, mais moins prononcés et de plus longue durée,

et je les attribue également à une accélération des oxydations. La lumière et la chaleur, dans les limites où elles sont accélératrices des oxydations, sont encore des sensibilisatrices des animaux.

D'autre part A. Drzewina <sup>(1)</sup> a montré que, si l'on ajoute à l'eau de mer une faible proportion de cyanure de potassium, corps qui, comme on sait, diminue notablement les oxydations, on obtient, non seulement une désensibilisation vis-à-vis de la lumière (Actinies, *Convoluta*, Mysis), mais encore parfois une sensibilisation plus ou moins prononcée vis-à-vis de l'ombre (Copépodes littoraux, larves de Homard).

Ceci m'a conduit à l'hypothèse suivante. Il y aurait deux sortes de sensibilisations, celle vis-à-vis de la lumière et celle vis-à-vis de l'ombre, et elles correspondraient à des réactions chimiques antagonistes : oxydations et réductions. Les causes qui accélèrent les oxydations organiques augmenteraient la force de l'attraction des animaux par la lumière ; les causes qui inhibent les oxydations augmenteraient la force de l'attraction par l'ombre.

Voici encore quelques faits qui viennent à l'appui de cette hypothèse. J'ai constaté que les chenilles d'*Hypochrita Jacobææ* à l'approche de la nymphose (crise asphyxique) sont beaucoup plus fortement attirées par l'ombre ; il en est de même des chenilles parasitées. D'autre part, il y a des aliments qui diminuent les oxydations organiques et prédisposent les animaux à la vie cavernicole.

II. Du moment que les modifications expérimentales de l'état chimique de l'organisme entraînent des variations de sa sensibilité, il m'a semblé logique d'admettre la réciproque : *A toute variation de la sensibilité, doit correspondre une modification chimique de l'être vivant.* Telle a été mon idée directrice principale dans les recherches que je poursuis sur la variabilité des réactions chez les animaux inférieurs.

Non seulement j'ai pu établir que la sensibilité de ces organismes varie constamment et souvent dans d'assez larges limites, mais encore j'ai pu indiquer l'allure générale de la courbe des variations. Souvent celles-ci se font périodiquement : il y a rythme des marées ou bien rythme nycthémeral, l'être vivant étant alternativement attiré et repoussé, soit par la gravitation, soit par la lumière. *D'une façon générale, j'ai reconnu qu'à une période de sensibilisation vis-à-vis de la lumière succède une période de sensibilisation vis-à-vis de l'ombre.*

Si, par un procédé quelconque, on a réussi à augmenter la sensibilité

---

(1) Sur la résistance des Crustacés au cyanure et les effets sensibilisateurs de cette substance. (*Comptes rendus de la Société de Biologie*, t. LXXI, 2 décembre 1911, p. 554).



d'un être vis-à-vis de la lumière, cela ne peut pas durer, et à la sensibilisation vis-à-vis de la lumière fait suite d'abord une désensibilisation vis-à-vis de celle-ci, puis une sensibilisation vis-à-vis de l'ombre. Des expériences récentes, où j'ai employé les acides et les alcalis ( $\text{SO}^4\text{H}^2$  et  $\text{NaOH}$  à la dose de  $1\text{ cm}^3$  de la solution  $\frac{\text{N}}{10}$  pour  $100\text{ cm}^3$  d'eau de mer), sont probantes à cet égard <sup>(1)</sup>.

Les acides (ions H) et les alcalis (ions OH) agissent sur les jeunes larves de Homard de la même façon, mais les effets sont plus lents à se produire et moins intenses dans le second cas. Il y a toujours lieu de distinguer *deux phases* dans l'action de la substance chimique. Dans la première, les réactions de l'organisme vis-à-vis de la lumière sont renforcées; dans la seconde, ce sont les réactions vis-à-vis de l'ombre qui s'accroissent. La sensibilisation vis-à-vis de la lumière est toujours passagère, mais elle dure plus longtemps dans le cas des alcalis que dans celui des acides. Pour les acides, la sensibilisation est maxima souvent au bout de quelques minutes et s'efface alors au bout de quelques heures. Pour les alcalis, la sensibilisation peut n'être maxima qu'au bout de quelques heures et peut se conserver quelques jours. Il importe de préciser les phases d'action des substances chimiques. L'effet de l'acide peut avoir disparu alors que celui de l'alcali commence à se faire sentir.

Chez les Crustacés traités par les acides ou les alcalis, à l'attraction par la lumière succède tôt ou tard l'attraction par l'ombre. Quand on expose pendant une assez longue durée des Invertébrés aquatiques à la lumière, le plus souvent on observe la même succession des phénomènes : le phototropisme positif finit par se transformer en un phototropisme négatif. Des Actinies exposées à la lumière commencent par se fermer, mais plus tard elles s'épanouissent, et cela d'autant plus vite que la température est plus élevée. Des faits du même ordre s'observent dans l'étude des sensations chez les animaux supérieurs et l'homme. Telle région de la peau, au contact d'un corps chaud, fournit tout d'abord une sensation de chaud, mais celle-ci se transforme d'autant plus vite en une sensation de froid que la température ambiante est plus élevée (sensation paradoxale de froid).

La rétine est le siège de phénomènes analogues. Si l'image d'un objet blanc est maintenue sur une certaine région de la rétine, au bout d'un

---

<sup>(1)</sup> Voir *Quelques expériences de modification des réactions chez les animaux, suivies de considérations sur les mécanismes chimiques de l'évolution* (Bulletin scientifique de la France et de la Belgique, t. XLV, 1911, p. 217-238).

certain temps, l'image est encore perçue, mais noire. De même à une image rouge succède une image verte.

A l'attraction des animaux par la lumière succède l'attraction par l'ombre; à la sensation de blanc succède celle de noir. Il est évident que c'est du côté de la Chimie qu'il faut chercher l'explication de ces phénomènes.

Si l'hypothèse que j'ai admise plus haut est vraie, l'attraction par la lumière ou la sensation de blanc correspondrait à une accélération des oxydations; l'attraction par l'ombre ou la sensation de noir, à une accélération des réductions. Dans toute cellule vivante, il y a toujours lieu de tenir compte des *réactions chimiques antagonistes* (oxydation et réduction, par exemple); à un moment donné, elles peuvent s'équilibrer; l'instant d'après, l'une peut l'emporter sur l'autre, mais cela ne peut pas durer indéfiniment; il est nécessaire que les choses se renversent, et c'est alors que se manifesterait le changement de signe de la réaction ou l'apparition de la sensation contraire. En ce qui concerne les phénomènes rétinien, mon hypothèse se rattache à la théorie de G.-E. Müller.

HISTOLOGIE. — *Sur la structure de la lame spirale membraneuse du limaçon.*

Note de M. E. VASTICAR, présentée par M. F. Henneguy.

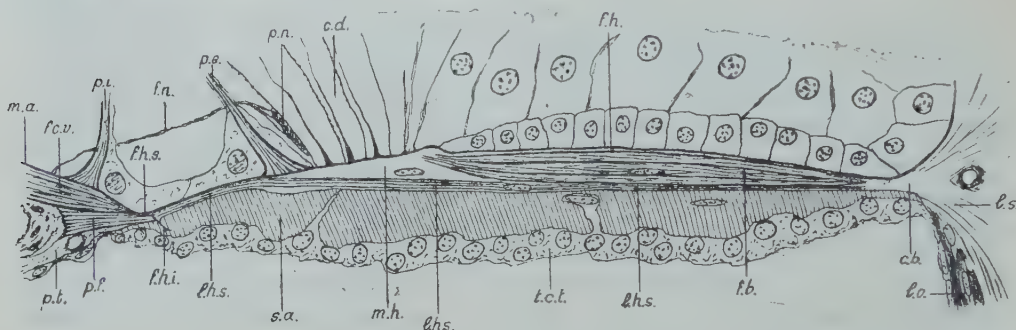
La couche moyenne de la lame spirale membraneuse est constituée par une lame de tissu hyalin finement striée dans toute sa largeur et qui s'étend de la crête basilaire du ligament spiral aux parties molles de la lèvres tympanique.

J'ai eu l'occasion d'observer chez le lapin adulte une lame spirale membraneuse particulièrement développée et je note les détails de structure suivants :

La lame hyaline striée (*l. h. s.*) se termine en dedans en un point situé environ à l'union du tiers interne avec le tiers moyen de la distance interpilaire. Son bord interne légèrement épaissi est taillé obliquement en biseau de haut en bas et de dedans en dehors. Il offre une partie plane et deux angles. L'angle supérieur se prolonge en dedans sous forme d'un feuillet hyalin (*f. h. s.*) d'une infime épaisseur et se perd rapidement dans la couche membraneuse amincie (*f. c. v.*) provenant du fusionnement des fibres conjonctives de la lèvres vestibulaire avec celles du périoste vestibulaire de la lèvres tympanique osseuse. La surface inférieure de ce feuillet ainsi que la surface plane oblique terminale de la lame reçoivent l'insertion : *a*, d'un pinceau de fibres rectilignes (*p. f.*) s'épanouissant en dedans et se fixant à des aspérités osseuses de la lèvres tympanique; *b*, de fibres conjonctives (*p. t.*) s'unissant aux précédentes et appartenant au périoste tympanique.

L'ensemble de ces différents plans filamenteux forme le revêtement membraneux terminal de la lèvre tympanique osseuse auquel adhère fortement le bord interne de la lame hyaline. Le pilier interne (*p. i.*) placé sur sa surface supérieure porte à faux sur la crête osseuse.

Un deuxième feuillet hyalin (*f. h. i.*) prolonge en bas et en dehors l'angle inférieur du biseau; il se termine au milieu d'une substance indéterminée qui double la face inférieure de la lame hyaline striée.



Le segment interne de la lame hyaline situé en dedans du pilier externe (*p. e.*) est mince et d'épaisseur assez régulière. La lame hyaline augmente de volume sous le pilier externe. Celui-ci repose à plat sur sa face supérieure et je ne vois aucun prolongement de la base de ce pilier pénétrer dans l'intérieur de cette lame. Dans la région des cellules de Deiters (*c. d.*) la lame hyaline forme un volumineux massif de substance hyaline (*m. h.*) caractérisé par l'absence de stries. La couche de stries fines (*l. h. s.*) occupe dans le segment interpilaire toute l'épaisseur de la couche hyaline. Elle traverse ensuite le massif hyalin à sa partie inférieure, puis, diminuant progressivement d'épaisseur, atteint la crête basilaire (*c. b.*) du ligament spiral (*l. s.*). La couche des stries basilaires (*f. b.*) formée par la superposition de plusieurs plans de grosses fibres repose sur ce segment externe de la lame hyaline finement striée dont elle se différencie nettement. Les extrémités internes de ces fibres se groupent et se terminent, en suivant souvent une direction ascendante, dans la partie supérieure du massif hyalin sans qu'on puisse observer la moindre apparence de continuité des grosses fibres basilaires avec les stries fines de la lame hyaline. Les extrémités externes semblent se fusionner avec les stries fines terminales de la lame hyaline et avec un feuillet hyalin (*f. h.*) dépourvu de stries qui n'est qu'un prolongement externe du massif hyalin et qui recouvre en totalité la couche épaisse des grosses fibres basilaires. Ces dernières sont donc entièrement comprises dans un dédoublement de la lame hyaline.

On remarque des noyaux oblongs au milieu des grosses fibres, des stries fines et dans la substance hyaline non différenciée.

La face inférieure de la lame hyaline est doublée d'une couche de substance amorphe de nature indéterminée. Elle se colore de la même façon que le tissu osseux. Sur des coupes axiales sa surface tympanique apparaît mamelonnée et montre un certain nombre d'incisures au fond desquelles on aperçoit souvent un noyau. On



trouve également des noyaux en pleine substance. Je remarque d'une façon assez régulière le développement particulier de cette substance sous le pilier externe, ainsi qu'un sillon profond qui atteint, sur le côté externe du pilier, la lame hyaline. En dehors elle se prolonge légèrement au delà et en dessous de la crête basilaire pour se terminer, comme on le voit sur la figure, dans le voisinage d'une lamelle osseuse (*l. o.*) qui renforce la partie inférieure tympanique du ligament spiral. En dedans elle se continue en couche très mince sous le revêtement membraneux de la lèvre tympanique.

La surface tympanique de cette couche de substance amorphe est tapissée de tissu conjonctif délicat (*t. c. t.*) contenant des cellules fusiformes dont le noyau est allongé dans le sens spiral. Elles sont d'autant plus nombreuses que la substance amorphe est plus abondante.

Une fine membrane anhyste (*m. a.*) que j'ai pu observer détachée des tissus sous-jacents recouvre toute la surface cochléaire de la lame hyaline. Elle se prolonge en dehors sur la surface cochléaire du ligament spiral et en dedans jusqu'aux dents de la première rangée. Sur elle reposent tous les éléments cellulaires du canal cochléaire. Elle est percée de boutonnières au niveau des piliers.

Je constate enfin l'existence d'une plaque nerveuse (*p. n.*) accolée à la base et sur la paroi interne de la cellule de Deiters de la première rangée et à une faible distance de la membrane basilaire. Plusieurs fibrilles nerveuses s'en détachent et se réunissent en un faisceau (*f. n.*) qui traverse le tunnel et gagne les foramina.

*Conclusion.* — La zone pectinée de la membrane basilaire est formée de six couches distinctes : 1° une lamelle anhyste ; 2° une lamelle hyaline ; 3° une ou plusieurs couches de grosses fibres basilaires ; 4° une lame hyaline finement striée ; 5° une couche de substance amorphe ; 6° un revêtement conjonctif.

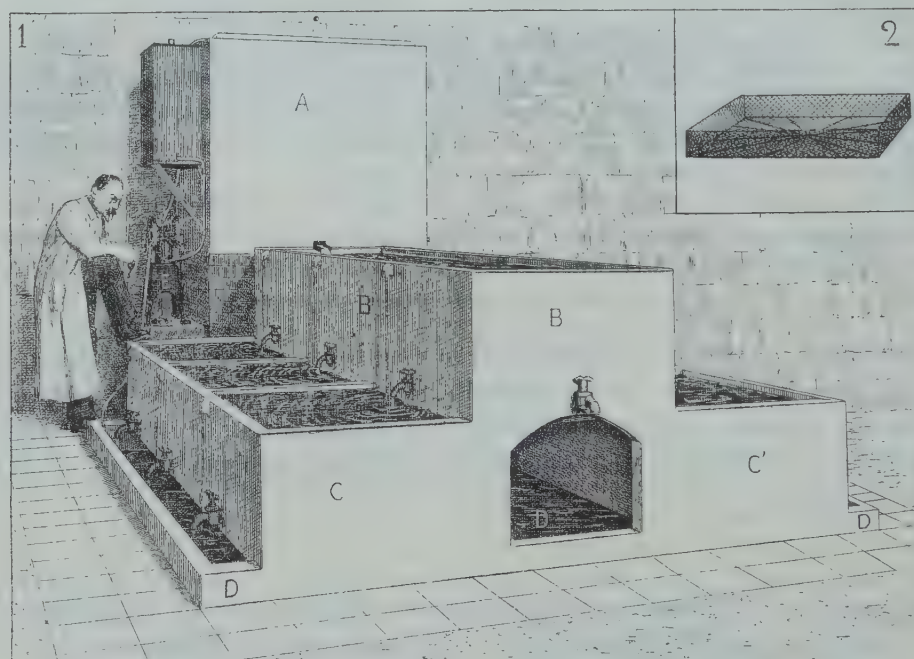
HYGIÈNE. — *Épuration bactérienne des Huîtres par la stabulation en eau de mer artificielle filtrée.* Note de M. FABRE-DOMERGUE, présentée par M. Henneguy.

Les résultats obtenus au cours de mes premières expériences sur l'épuration des Huîtres en eau filtrée m'ayant inspiré l'idée d'étendre le même principe à l'emploi de l'eau de mer artificielle dans un appareil à circulation fermée et continue, je proposai au Ministre de la Marine et j'obtins de lui l'autorisation de faire construire dans une cave attenante à mon Laboratoire un bassin d'essai, en ciment armé, assez grand pour stabuler un ou deux milliers d'Huîtres par jour. Je me proposais ainsi d'étudier la valeur pratique du procédé, tant au point de vue de la conservation des Huîtres pendant le temps nécessaire à leur épuration qu'à celui des modifications de

goût et d'aspect qu'elles étaient susceptibles de subir à la suite de ce traitement.

Ce bassin, construit dans le courant de décembre et mis en fonctionnement depuis plus d'un mois, a bien réalisé ce que j'en attendais et m'a prouvé que les Huîtres y gardaient, même après un séjour beaucoup plus prolongé que ne l'exige leur épuration, leur saveur initiale et leur complète vitalité.

Il comprend, ainsi que l'indique la figure ci-dessous : 1° un grand bac d'eau brute, D,



à demi enfoncé dans le sol, d'une contenance de  $4\text{ m}^3$ ; 2° deux bassins à trois compartiments chacun, C et C', de  $1,62\text{ m}^3$ , destinés à recevoir les Huîtres à stabuler; 3° un réservoir à eau filtrée B de  $1\text{ m}^3$ , et 4°, enfin, un filtre à sable, A, de même capacité.

L'eau de mer artificielle, amenée à la densité de  $1022^\circ$ , est aspirée dans le bassin D au moyen d'une pompe actionnée par un moteur à air chaud de  $\frac{1}{10}$  de cheval; elle se déverse sur une lame de verre perforée qui la répartit uniformément à la surface du filtre et passe de là dans le réservoir d'eau filtrée d'où elle est distribuée dans les compartiments de stabulation et retourne enfin dans le réservoir D pour être reprise par la pompe et ramenée sur le filtre. Celui-ci, du système « à sable non submergé », si minutieusement étudié par Miquel et Mouchet, présente une surface de  $1\text{ m}^2$  et laisse passer de  $4\text{ m}^3$  à  $5\text{ m}^3$  d'eau par 24 heures. Ce volume, correspondant exactement au débit de la pompe employée, on voit que toute l'eau contenue dans l'appareil subit une

filtration journalière complète et que le contenu de chacun des bacs de stabulation se trouve renouvelé un peu plus de deux fois par 24 heures.

Une fois par jour, les bacs de stabulation sont vidés, les Huîtres contenues dans les paniers (2) sont lavées par un fort jet d'eau filtrée, de façon à être débarrassées de toutes les impuretés émises par elles depuis la veille, laissées à sec pendant quelques heures, puis recouvertes à nouveau d'eau courante.

Bien que les observations bactériologiques entreprises simultanément par M. le Dr Bodin à Rennes et par moi-même à Paris, au moyen d'un appareil analogue construit sur mes indications, ne soient pas encore terminées, je crois, en ce qui me concerne, pouvoir affirmer dès maintenant que l'eau de mer artificielle épurée par le filtre à sable non submergé constitue un milieu extrêmement intéressant au point de vue biologique et que ses propriétés, très voisines, à beaucoup d'égards, de celles de l'eau de mer naturelle, prise au large, paraissent admirablement appropriées à l'alimentation des aquariums marins éloignés du littoral.

ZOOLOGIE. — *A propos de Watersia Paessleri, Bryzoaire parasite.*

Note de M. LOUIS CALVET, présentée par M. Yves Delage.

Sous la dénomination de *Watersia Paessleri*, j'ai décrit (*Comptes rendus*, séance du 22 janvier 1912) un Bryzoaire nouveau, parasitant le cormus d'une Synascidie. Cette dénomination est défectueuse en ce qui concerne le genre, le nom de *Watersia* ayant été donné tout récemment à un autre genre de Bryzoaire. Je propose donc de la remplacer par celle de *Watersiana* et d'appeler l'espèce : *Watersiana Paessleri*.

ZOOLOGIE. — *Sur les Céphalopodes capturés en 1911 par S. A. S. le Prince de Monaco.* Note de M. L. JOUBIN, présentée par S. A. S. le Prince de Monaco.

Au cours de sa croisière de 1911, S. A. S. le Prince de Monaco a récolté une série de Céphalopodes du plus haut intérêt. Aucune des campagnes précédentes n'avait fourni un pareil nombre de ces animaux, ni surtout une réunion aussi remarquable de types variés et importants au point de vue morphologique et faunistique.

Tous ces Céphalopodes appartiennent à la faune pélagique abyssale et



ont été capturés à l'aide de filets nouvellement perfectionnés en vue de les faire travailler à grande vitesse. Ils appartiennent pour la plupart à la section des Décapodes, sauf deux qui se rattachent aux Octopodes. Les premiers sont, sans exception, des OEGopsidés. Cette division devient ainsi, de plus en plus, presque exclusivement représentative des Céphalopodes bathypélagiques.

Il est très remarquable que cette collection ne renferme aucune des espèces banales, parmi lesquelles sont souvent disséminées les formes intéressantes.

Tous les animaux qui la constituent sont entièrement nouveaux, ou connus seulement par quelques rares exemplaires.

Ces Céphalopodes sont adaptés à la vie nocturne des grands fonds; la transparence de leur corps de consistance gélatineuse, la présence d'appareils lumineux sur divers points de leur peau, le développement de leurs moyens de natation, l'adaptation de leurs ventouses à la capture du plancton, ne laissent aucun doute sur leur provenance abyssale.

Il n'est pas possible de décrire ici tous ces êtres rares ou nouveaux; je me contenterai d'indiquer les plus intéressants.

Les deux espèces d'Octopodes sont d'abord quatre individus de *Eledonella diaphana* capturés en quatre stations, à partir de 4500<sup>m</sup>. L'autre, *Eledonella Alberti* Joubin est nouvelle et représentée par deux individus pris, eux aussi, au-dessus de 4500<sup>m</sup> de fond. Leur corps est tellement transparent que l'on distingue leur organisation interne, notamment les trajets des nerfs dans la tête et les bras. Les nerfs et ganglions optiques aboutissent à des yeux singuliers, dont la chambre pigmentée a la forme d'un cigare au milieu duquel est posé le cristallin, tandis qu'à l'un des bouts se trouve un corps arrondi, probablement photogène. C'est la seconde fois seulement que l'on constate la présence de ces appareils chez les Octopodes, les premiers appartiennent à un très curieux représentant des *Cirrotheuthidæ*, le *Melanoteuthis lucens* Joubin où je les ai décrits récemment.

Parmi les Décapodes je citerai deux *Abraliopsis Morisii* Verany pris entre la surface et 4500<sup>m</sup>; un jeune *Pterygioteuthis* de même profondeur, deux *Pyroteuthis aurantiacus* Joubin dont le corps est dépourvu d'organes lumineux, mais dont la tête et les bras en présentent de fort beaux; un jeune *Calliteuthis Hoylei* capturé au-dessus de 2700<sup>m</sup>; un *Benthoteuthis megalops* Verrill pris entre 0<sup>m</sup> et 4500<sup>m</sup>, espèce connue jusqu'ici par un seul exemplaire américain, de même qu'un *Brachioteuthis Beani* Verrill.

La famille des *Chiroteuthidæ* est abondamment représentée; on y trouve plusieurs exemplaires du *Mastigoteuthis flammea* Chun pris entre 0<sup>m</sup> et 4500<sup>m</sup>; un *Chiroteuthis Portieri* Joubin, nouveau, caractérisé par la grande longueur de ses bras, tous égaux.

J'ai retrouvé un *Chiroteuthis Picteti* Joubin qui n'était connu que par un exem-

plaire provenant de la mer d'Amboine que j'avais décrit jadis; il est intéressant de constater sa présence dans l'Atlantique au-dessus de 4300<sup>m</sup>. A cette famille se rattache un Céphalopode des plus intéressants pour lequel je dois créer une sous-famille, un genre et une espèce; c'est le *Chirosoma Regnardi* Joubin, dont tous les bras et tentacules portent quatre rangées de ventouses minuscules disposées sur quatre rangs; il a été capturé au-dessus de 4000<sup>m</sup> de profondeur. Un *Doratopsis Richardi* Joubin est nouveau et très différent, par la structure de ses yeux, de toutes les espèces du même genre.

Les *Cranchiadae*, qui, en raison du petit nombre d'échantillons que l'on en connaissait, passaient il y a peu d'années pour des êtres très rares, paraissent au contraire prendre une part importante à la composition de la faune des Céphalopodes abyssaux. J'ai dû créer un genre nouveau, *Leucocranchia Pfefferi* Joubin, pour deux gros individus capturés au-dessus de 4000<sup>m</sup> de fond, caractérisés par un énorme organe lumineux englobant l'hémisphère inférieur de chaque œil; de gros tubercules se trouvent en arrière du corps entre les nageoires.

Cinq exemplaires de *Galiteuthis armata* Joubin ont été capturés entre la surface et 4000<sup>m</sup> de fond; l'un d'eux dépasse 50<sup>cm</sup> de long. Ce Céphalopode n'était connu jusqu'ici que par l'exemplaire capturé à Nice, que j'avais décrit, et par un autre de l'Océan Indien. Ces nouveaux individus me permettent de rejeter définitivement l'assimilation qui a été faite de cette espèce avec le *Taonius Suhmi* du *Challenger*.

Le genre *Bathothauma* Chun s'enrichit de deux nouvelles espèces : *Bathothauma Bouréi* Joubin et *Bathothauma Bergeti* Joubin, toutes les deux remarquables par la conformation de leurs yeux pédonculés et transparents et de leurs organes lumineux. Elles ont été prises entre 0<sup>m</sup> et 4000<sup>m</sup>.

Tous ces Céphalopodes remarquables ont été capturés dans la région de l'Atlantique nord comprise entre le Portugal et les Açores, sauf un qui provient de la Méditerranée entre Marseille et Gibraltar.

#### GÉOLOGIE. — Sur l'importance et le rôle des poussières éoliennes.

Note de M. L. SUDRY, présentée par M. A. Lacroix.

Plusieurs séries d'expériences nous ont montré que le diamètre  $d$  d'un grain de densité  $\rho$ , maintenu en suspension dans un fluide de densité  $\sigma$  et de viscosité  $\eta$ , animé d'une vitesse  $v$  suivant une direction inclinée de  $180^\circ - \gamma$  sur celle de la pesanteur, était donné très sensiblement par l'expression

$$d = \frac{a\sigma v^2 \cos^2 \gamma + \sqrt{b\eta g(\rho - \sigma)v \cos \gamma}}{g(\rho - \sigma)}.$$

Dans cette formule :

$g$  désigne l'accélération de la pesanteur;

$a$  et  $b$  sont des coefficients variables suivant la forme des grains : sphères

*parfaites polies*,  $a = 0,3$  et  $b = 18$ ; *grains arrondis*,  $a = 0,7$  et  $b = 16$ ; *grains irréguliers*,  $a$  compris entre  $0,7$  et  $1,0$  et  $b$  compris entre  $16$  et  $6$  (C. G. S.).

Le résultat précédent conduit à expliquer ou à modifier certaines de nos connaissances relatives aux poussières éoliennes et à leur rôle.

I. Les plus petits corpuscules en suspension dans l'air descendent à de très faibles vitesses,  $2^{\text{km}}$  par an seulement, aux températures ordinaires et en atmosphère tranquille, pour des grains de  $1^{\mu}$  de diamètre et de densité comprise entre  $2,5$  et  $3,0$ . L'abondance des poussières ténues, dont le nombre s'élève à plusieurs milliers par centimètre cube d'air, n'a rien de surprenant.

Les apports éoliens d'une extrême finesse s'étendent sans aucun doute à toute la surface des océans, sans contribuer pourtant d'une façon importante à la sédimentation. La vitesse de chute dans l'eau devient en effet si minime, que tous les corps quelque peu solubles ou attaquables et de dimensions ou de densité relative suffisamment faibles disparaissent peu à peu pendant la durée de leur chute continuellement ralentie. L'argile rouge des grands fonds océaniques nous apparaît comme le résidu de dissolution et d'altération des poussières cosmiques ou éoliennes, principalement volcaniques, ainsi que des petits organismes pélagiques; les seuls grains volumineux qu'on y rencontre sont les chondres cosmiques et des minéraux, d'un ou plusieurs centièmes de millimètre de diamètre, lancés par les volcans à une hauteur qui leur permet d'être transportés au loin, malgré leur vitesse de chute notable.

Les vents ordinaires, qui glissent sur des surfaces presque horizontales, sont impuissants à assurer le transport ascensionnel des sables les plus fins. Par contre, dans les tourbillons tels que les trombes, la région centrale, qui correspond à la dépression barométrique, est le siège d'un mouvement ascendant rapide dont la composante verticale atteint plusieurs mètres par seconde; les dimensions maxima des grains entraînés coïncident avec les valeurs que notre formule expérimentale permettrait de calculer. Les grains grossiers, déposés par les tourbillons aériens à la surface de la mer, descendent à travers l'eau avec une rapidité telle qu'ils concourent à la sédimentation. Le transport des sables, par les mouvements giratoires de l'atmosphère, intervient ainsi pour une large part dans la formation des sédiments de certaines régions océaniques sur la trajectoire de vents réguliers qui véhiculent de fréquents tourbillons originaires de contrées



sèches et sablonneuses ou volcaniques. Dans ce cas seulement, la sédimentation éolienne océanique acquiert quelque importance et s'exerce loin du rivage jusqu'à de grandes profondeurs ; mais elle est alors localisée.

II. Lorsqu'un grain passe de l'atmosphère dans l'Océan, il entraîne avec lui une pellicule gazeuse. On a voulu trouver dans ce fait la cause de l'aération des couches d'eau profondes. Mais le coefficient de solubilité de la pellicule gazeuse, soumise à des pressions croissantes, augmente si vite que, tout au moins pour les grains très fins, la dissolution des gaz est complète après un parcours de quelques dizaines de mètres dans l'eau. La quantité d'un gaz dissoute dans l'eau de mer est réglée par la pression propre de ce gaz à la surface de l'Océan ; le gaz dissous se transmet par diffusion depuis les couches superficielles jusqu'aux couches profondes.

III. Les sels qui proviennent de l'évaporation des embruns demeurent dans l'air à l'état de cristaux microscopiques. S'il est vrai que les eaux douces salent la mer, il ne faut pas oublier qu'un apport continu de sels a lieu des océans vers les continents par l'intermédiaire du vent. Pour cette raison et pour plusieurs autres, toute hypothèse sur l'accroissement de salure des mers, durant les temps géologiques, semble devoir manquer de bases précises.

PALÉONTOLOGIE. — *Un nouvel exemple d'extinction de formes animales géantes voisines d'espèces actuelles.* Note de M. G. GRANDIDIER, présentée par M. Edmond Perrier.

Depuis quelques années, l'Académie malgache fait effectuer des fouilles à Ampasabazimba, riche gisement paléontologique situé à l'ouest de Tananarive, non loin du lac Itasy, c'est-à-dire en pleine région volcanique. De nombreux squelettes complets de mammifères et d'oiseaux ont été exhumés, parmi lesquels il faut citer en première ligne des grands Lémuriens (*Megadapis*, *Palæopropithecus*, *Archæolemur*) et des *Epyornis* ; mais, contemporains de ces géants, vivaient dans les mêmes lieux d'autres animaux dont les débris plus rares n'ont pu être identifiés à Madagascar même, faute d'éléments de comparaison. Au cours de mon dernier voyage en 1910-1911, l'Académie malgache a bien voulu me confier ces documents et, parmi eux, j'ai trouvé le fémur d'un rongeur de grande taille qu'une étude minutieuse faite au Muséum de Paris m'a permis de rapporter au genre *Hypogeomys* et de

décrire comme une nouvelle espèce sous le nom d'*Hypogeomys Boulei* en hommage à M. Marcellin Boule, professeur de Paléontologie au Muséum.

On connaît donc maintenant trois espèces d'*Hypogeomys* toutes de Madagascar : l'*H. antimena* A. G., qui vit encore de nos jours sur les berges de la



Fémurs d'*Hypogeomys Boulei* (1), d'*H. australis* (2) et d'*H. antimena* (3).

Tsiribihina, non loin de la côte occidentale de l'île ; ses dimensions sont celles d'un gros rat ordinaire ; l'*H. australis* G. G., actuellement éteint et dont l'existence ne nous a été révélée que par des squelettes trouvés dans le sol des grottes d'Andrahomana, dans le sud-est de Madagascar ; cette espèce diffère peu de la précédente au point de vue de la taille ; enfin l'*H. Boulei* G. G., qui fait l'objet de cette Note. Le seul os de ce dernier animal que



nous connaissions, le fémur, présente une similitude morphologique telle avec l'os correspondant des autres *Hypogeomys* qu'il n'y a aucune hésitation à grouper ces trois rongeurs dans un même genre; seulement, comme le montre la figure ci-contre qui représente en grandeur naturelle les fémurs des trois espèces, l'*Hypogeomys Boulei* a des dimensions qui sont environ le double de celles des deux autres.

Les paléontologistes ont souvent constaté qu'à l'époque quaternaire et même à la fin de l'époque tertiaire ont vécu des animaux spécifiquement très voisins de nos animaux actuels, mais de beaucoup plus grande taille. Le fait est assez général pour qu'on en trouve des exemples dans presque tous les continents: c'est, en Europe, le cas célèbre du *Trogontherium* qui n'était qu'un castor géant; c'est, en Australie, le cas du *Diprotodon*, marsupial de taille énorme; c'est, dans l'Amérique du Sud, le cas du *Megatherium* et du *Glyptodon* que Cuvier désignait sous le nom de Parésseux et de Tatou gigantesques; c'est enfin, dans les îles de la Malaisie, le cas de *Pithecanthrope* qui n'est, selon toute probabilité, comme l'a montré M. Boule, qu'un énorme gibbon. Or la découverte de l'*Hypogeomys Boulei* ajoute un nouvel exemple à cette série et confirme que la faune de Madagascar n'a pas échappé à cette règle, comme la présence des grands Lémuriens et des *Apyornis* l'avait déjà fait pressentir.

Océanographie. — *La défense naturelle des rochers contre l'action destructive de la mer.* Note de M. PARVU, présentée par M. Edmond Perrier.

En suivant la côte bretonne de Roscoff jusqu'à Perros-Guirec, on constate que les nombreux rochers qui sont constamment battus par le flot ne présentent aucune usure. Et cependant le choc des lames représente une pression qui varie de 3500<sup>kg</sup> à 35000<sup>kg</sup> par mètre carré.

Quand on examine avec attention un rocher à la marée basse, on remarque que, s'il dépasse la hauteur de la marée haute, il présente deux couleurs différentes séparées par une ligne droite et parallèle à la surface de l'eau. La partie supérieure varie, comme teinte, d'un rocher à un autre: c'est la couleur propre du rocher.

Sa partie inférieure est d'un gris foncé uniforme pour tous les rochers. Cette nuance n'a aucune relation avec la nature du rocher.

Cette ligne de démarcation, que nous appelons *ligne grise supérieure*, est importante parce qu'elle monte à la même hauteur pour tous les rochers et



parce que, d'après elle, on peut préciser le point culminant du flux, et en effet la marée montante s'arrête là.

Les rochers qui ne dépassent pas en hauteur la ligne grise supérieure ont tous la même couleur. Cette couleur grise uniforme s'arrête en bas, au niveau de la marée basse ; c'est là qu'on aperçoit distinctement une deuxième ligne grise que nous appelons la *ligne grise inférieure*, aussi importante que la première, car la marée ne se retire jamais au delà de cette ligne.

Ces deux lignes, la ligne grise supérieure et la ligne grise inférieure, délimitent exactement une surface : la zone grise, qui n'est autre chose que l'espace qui sépare les deux marées.

*La zone grise est la partie la plus intéressante du rocher : d'une part, parce que c'est l'endroit où les vagues peuvent l'attaquer ; d'autre part, parce que c'est la surface de défense.*

Cette zone grise occupe la partie du rocher qui est baignée par la mer, de la marée basse à la marée haute.

Cette carapace a une épaisseur variant de 5<sup>mm</sup> à 15<sup>mm</sup>. On peut dire que le maximum d'épaisseur se trouve entre la moitié et les  $\frac{3}{4}$  de la hauteur de la marée, c'est-à-dire là où l'action de la lame est plus forte.

Le coquillage qui forme cette couche est un organisme vivant dont le corps est extrêmement petit et entouré d'une coque très résistante qui prend la forme d'un petit tube avec deux extrémités, l'une fixée sur le rocher, l'autre pourvue d'un opercule.

C'est un *Balanus balanoides* (de Linné) 1746, ordre des Cirrhipèdes, famille des Hexamérides. Il a été admirablement décrit par Darwin et surtout par M. Gruvel (1) au point de vue anatomique et physiologique. Nous pouvons ajouter que sa forme varie d'après son âge et la difficulté de résistance ; sa particularité remarquable est cette adaptation à supporter des pressions qui varient entre 3000<sup>kg</sup> et 33000<sup>kg</sup>, et le fait qu'il ne pousse ni au-dessus de la ligne grise supérieure, ni au-dessous de la ligne grise inférieure, juste entre les deux marées.

On le trouve toujours sur des rochers et jamais sur les galets ; le rocher lui fournit la possibilité de se fixer et à son tour rend le plus grand service par le fait que le rocher devient inattaquable. Il ne pousse nullement aux dépens du rocher qui ne lui donne que le point d'appui ; la preuve est que l'on trouve des moules parfois couvertes complètement de ce coquillage qui n'a influencé en rien leur développement normal.

---

(1) *Monographie des Cirrhipèdes Thecostraces*, Masson, 1905.



Au point de vue de l'effet mécanique de la mer, nous pouvons affirmer qu'il est nul là où existe la zone grise. En effet les rochers ne présentent la moindre érosion; ils gardent absolument leur forme primitive, naturelle, avec les moindres détails et sont au contraire usés et arrondis là où ce processus de défense manque.

Mais ce fait est évident surtout quand on étudie les rochers à la marée basse; on constate alors que la partie qui se trouve au-dessus de la ligne grise supérieure est toujours réduite, beaucoup plus petite que le reste du rocher qui se trouve entre marée haute et marée basse, présente en général sur cette étendue le même diamètre. La ligne grise supérieure marque l'endroit où le processus de défense commence.

*A priori* l'effet le plus grand de la lame devrait se produire là où nous trouvons le rocher absolument intact.

Il est évident que cette couche de coquillage absorbe l'effet de la lame par son épaisseur et par son irrégularité.

Nous avons pu examiner des rochers qui se trouvent à une distance de 20<sup>km</sup> et 25<sup>km</sup> de la côte. Cette distance nous donne une idée de leur âge et de leur résistance, et nous avons constaté que la zone grise, la surface de défense entoure de tous les côtés le rocher, les vagues ne peuvent les détruire.

*Conclusion.* — La surface entre la marée haute et la marée basse, c'est-à-dire la surface où l'action de la lame doit s'exercer, est couverte d'une couche de carapaces calcaires d'êtres vivants, qui forme une couche continue. Cette couche défend le rocher par sa constitution extrêmement résistante, par son architecture canaliculaire et irrégulière d'une part, disperse la force de la lame; d'autre part, par sa hauteur et sa rugosité, la réduit au minimum, ainsi que son action destructive est nulle (1).

M. E.-A. MARTEL adresse une Note intitulée: *Sur les projets de barrage du cañon du Rhône (Ain)*.

(Renvoi à la Section de Minéralogie.)

A 4 heures un quart l'Académie se forme en Comité secret.

---

(1) M. Latapie nous a confirmé qu'il avait observé la même préservation des rochers contre l'usure de la mer pendant son séjour en Australie.

## COMITÉ SECRET.

La Section de Minéralogie, par l'organe de son Doyen, M. A. Lacroix, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par le décès de M. A. Michel Lévy :

<i>En première ligne.</i> . . . . .	M. HAUG
<i>En seconde ligne, par ordre alphabétique.</i> . . . . .	MM. BOULE
	DE LAUNAY
<i>En troisième ligne, par ordre alphabétique.</i> . . . . .	MM. BERGERON
	CAYEUX
	GAUBERT

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu dans la prochaine séance.

La séance est levée à 5 heures et demie.

PH. V. T.

---

 ERRATA.
 

---

(Séance du 29 janvier 1912.)

Note de M. A. Colson, La théorie des dissolutions vis-à-vis de l'expérience (cas du peroxyde d'azote) :

Page 277, dernière ligne, au lieu de la vitesse moléculaire moyenne, lire l'énergie moléculaire moyenne.

---